

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES APPLIQUÉES

PAR

Emmanuel BEHAR

INGÉNIEUR E. N. S. P. M.

LICENCIÉ ÈS SCIENCES

Première thèse

**Étude des problèmes thermodynamiques posés
par la représentation des équilibres de phases du gaz naturel**

Deuxième thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

soutenues le 7 avril 1970 devant la Commission d'Examen

MM. les professeurs	P. LE GOFF	Président
	D. BALESSENT . . .	} Examineurs
	J. VILLERMAUX .	



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551920_0005

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES APPLIQUÉES

PAR

Emmanuel BEHAR

INGÉNIEUR E.N.S.P.M.
LICENCIÉ ÈS SCIENCES

Première thèse

**Étude des problèmes thermodynamiques posés
par la représentation des équilibres de phases du gaz naturel**

Deuxième thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

soutenues le 7 avril 1970 devant la Commission d'Examen

MM. les professeurs	P. LE GOFF	Président
	D. BALESSENT . . .	} Examineurs
	J. VILLERMAUX .	

ANNEE SCOLAIRE 1969/1970

DOYEN : M. AUBRY

ASSESEUR : M. GAY

Doyens honoraires : MM. CORNUBERT - ROUBAULT.

Professeurs honoraires : MM. RAYBAUD - LAFFITTE - LERAY - JOLY - LAPORTE - EICHBORN - CAPELLE -
 GODEMENT - DUBREIL - L. SCHWARTZ - DIEUDONNE - LONGCHAMBON - LETORT - DODE - GAUTHIER -
 GOUDET - OLMER - CORNUBERT - CHAPELLE - GUERIN - WAELE.

Maîtres de Conférences honoraires : MM. LIENHART - PIERRET - Mlle MATHIEU.

PROFESSEURS

MM. ROUBAULT	Géologie	MM. BASTICK *	Chimie
VEILLET	Biologie Animale	DUCHAUMOUR	Pédologie
BARRIOL	Chimie Théorique	GARNIER	Agronomie
BIZETTE	Physique	NEEL	Chimie Organique Ind.
GUILLEN	Electronique	BERNARD	Géologie Appliquée
LEGRAS	Mécanique Rationnelle	* CHAMPIER	Physique
BOLFA	Minéralogie	* GAY	Chimie Biologique
NICLAUSE	Chimie	STEPHAN	Zoologie
FAIVRE	Physique Appliquée	* CONDE	Zoologie
AUBRY	Chimie Minérale	* WERNER	Botanique
COPPENS	Radiogéologie	EYMARD	Calcul Différentiel & Intégral
DUVAL	Chimie	FELDEN	Physique
FRUHLING	Physique	* GOSSE	Mécanique Physique
HILLY	Géologie	* DAVOINE	Physique (ENSMIN)
LE GOFF	Génie chimique	HORN	Physique (1 ^{er} cycle)
SUHNER	Physique Expérimentale	* ROCCI	Géologie
CHAPON	Chimie Biologique	Mme LUMER *	Maths
HEROLD	Chimie Minérale Indust.	DELPUECH	Chimie Physique
SCHWARTZ B.	Exploitation Minière	Mlle HUET	Analyse Supérieure
MALAPRADE	Chimie	N	Chimie Biologique
* MANGENOT	Botanique	N	Mécanique Appliquée
GAYET	Physiologie	N	Méthodes Mathématiques de la Physique
HADNI	Physique	N	Mécanique Rationnelle

(*) Professeur titulaire à titre personnel.

PROFESSEURS SANS CHAIRE

Mme BASTICK	Chimie P.C. Epinal	MM. BALESDENT	Thermodynamique, Chimie Appliquée (ENSIC)
MM. GUDEFIN	Physique	BLAZY	Minéralogie appl. (ENSG)
VUILLAUME	Psychophysiologie	JANOT	Physique P.C. Epinal
FRENTZ	Biologie Animale	CACHAN	Entomologie appl. (ENSA)
MARI	Chimie (ISIN)	JACQUIN	Pédologie & Chimie agri.
DEVIOIT	Physique du solide	MAINARD	Physique M.P.
FLECHON	Physique P.C.	MARTIN	Chimie P.G.
VIGNES	Métallurgie	PAULMIER	Mécanique Expérimentale
JURAIN	Géologie C.B.G.	PROTAS	Minéralogie

MAITRES DE CONFERENCES

MM. RIVAIL	Chimie Appliquée (CUCES)	MM. GILORMINI	Mécanique fluid. ISIN
VILLERMAUX	Génie chimique	HILLY	Mathématiques P.C.
METCHE	Biochimie appliquée (Brasserie)	CASTRO	Chimie organique
BAUMANN	Physique 1 ^{er} Cycle	DEXHEIMER	Botanique
DURAND	Physique	NOVERRAZ	Mathématiques
GRANGE	Physique (ISIN)	TOURET	Géologie
DEPAIX	Probabilités et statistiques	N	Maths appliquées
BAVEREZ	Chimie (ENSIC)	N	Mathématiques
CHAMBON	Exploitation Minière (Mines)	N	Mathématiques
HUSSON	Physique (ENSEM)	N	Physiologie animale
WEISSLINGER	Physique	N	Chimie (ENSIC)
GERL	Physique (ENSEM)	N	Laiterie (Ecole Lait.)
ROQUES	Chimie Minérale	N	Chimie organique
FERRIER	Mathématiques	N	Maths appliquées

CHARGES D'ENSEIGNEMENT

MM. AMARIGLIO - COEURE - DAVRAINVILLE - GIRARDEAU - OVAERT - RUYER - WEBER - PUJOL - SCHREIBER.

A MES PARENTS

A MA FEMME

Je prie Messieurs les Professeurs P. LE GOFF et D. BALESDENT d'agréer mes sincères remerciements pour leurs conseils et le bienveillant intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

J'adresse mes remerciements à Messieurs H. RENON et D. DEFIVES pour l'aide constante et les conseils éclairés qu'ils m'ont prodigués, et pour leur appui dans l'élaboration de ce travail.

Je remercie en la personne de Monsieur J. DURANDET, Directeur de la Division Physico-Chimie Appliquée, tous les ingénieurs, techniciens et camarades de thèse dont les suggestions et la sympathie m'ont été précieuses.

Que Monsieur J. VIGNES trouve ici l'expression de ma sincère reconnaissance pour l'aide qu'il m'a apportée lors de l'élaboration des programmes de calcul sur ordinateur.

Je tiens à associer à ces remerciements l'INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE qui m'a fourni les moyens matériels d'effectuer ce travail, ainsi que les personnes qui ont participé à la frappe et à l'impression de cette thèse.



S O M M A I R E

<u>INTRODUCTION</u>	3
<u>CHAPITRE I - RAPPELS DE THERMODYNAMIQUE</u>	5
A. - Généralités.....	5
B. - Coefficients d'activité en phase liquide.....	11
C. - Coefficients de fugacité en phase vapeur.....	18
D. - Volumes molaires partiels en phase liquide.....	22
E. - Lois régissant les équilibres de phases.....	24
Nomenclature.....	29
<u>CHAPITRE II - EXTENSION DU MODELE DE LA THEORIE DES SOLUTIONS REGULIERES - APPLICATION A LA DETERMINATION DE L'ENERGIE DE COHESION POLAIRE DU SULFURE D'HYDROGENE ET A LA PREVISION DU LIQUIDUS DU SYSTEME : SULFURE D'HYDROGENE (1) - ANHYDRIDE CARBONIQUE (2)</u>	34
A. - Extension de la théorie des solutions régulières.....	34
B. - Détermination de la densité d'énergie de cohésion polaire du sulfure d'hydrogène.....	40
C. - Prévision du liquidus du système : sulfure d'hydrogène (1) anhydride carbonique (2).....	43
Nomenclature.....	48
<u>CHAPITRE III - PREVISION DE LA COURBE DE DEMIXION DU SYSTEME : METHANE (1) - SULFURE D'HYDROGENE (2), A PARTIR DU MODELE DES SOLUTIONS STRICTEMENT REGULIERES A DISTRIBUTION QUASI-CHIMIQUE</u>	51
A. - Bibliographie du travail expérimental.....	51
B. - Expression des coefficients d'activité dans les phases liquides en équilibre.....	53
C. - Intégrales de Poynting.....	55
D. - Coefficients d'activité dans les phases comprimées.....	59
E. - Courbe de démixion.....	64
Nomenclature.....	65

<u>CHAPITRE IV - REPRESENTATION DES EQUILIBRES LIQUIDE-VAPEUR DES SYSTEMES</u> <u>BINAIRES CONTENANT UN CORPS NON CONDENSABLE.....</u>	68
A. - Coefficients d'activité des constituants de la phase liquide.....	68
B. - Calcul et représentation des coefficients d'activité à pression de référence infinie.....	74
C. - Résultats et conclusions.....	78
Nomenclature.....	80
<u>BIBLIOGRAPHIE.....</u>	83
<u>ANNEXES.....</u>	86

I N T R O D U C T I O N

L'amélioration constante des techniques du froid permet d'envisager la purification du gaz naturel de ses composants acides (essentiellement le sulfure d'hydrogène et l'anhydride carbonique) par liquéfaction et séparation physique des constituants du liquide.

Pour cette raison, la prévision thermodynamique des équilibres de phases des divers mélanges binaires constitutifs de ce gaz est primordiale.

Un des principaux problèmes que soulève cette étude est le choix, ainsi que l'utilisation, d'un modèle adéquat des mélanges liquides, conduisant à une expression simple de l'énergie libre d'excès des solutions.

Il n'existe pratiquement qu'un seul modèle théorique simple des solutions, dont découle une expression de l'énergie libre d'excès ne nécessitant que des données relatives aux corps purs. Son développement constitue la théorie des "solutions régulières", mise au point par SCATCHARD en 1931.

Les hypothèses faites par SCATCHARD font que cette théorie n'est utilisable que pour les mélanges de corps apolaires. Nous en avons étendu le domaine d'application aux corps polaires, et en particulier au sulfure d'hydrogène.

A partir du modèle des réseaux ("lattice model") basé sur une analogie avec l'état solide, GUGGENHEIM a élaboré la théorie des "solutions strictement régulières". L'utilisation des expressions qui en dérivent est limitée, car elles ne s'appliquent qu'aux mélanges constitués de molécules dont les volumes sont identiques. De plus, il y est supposé, ainsi que dans la théorie de SCATCHARD, que l'entropie des solutions considérées est idéale.

Une modification a été apportée à ce modèle en supprimant cette dernière hypothèse et en lui substituant celle d'une distribution "quasi-chimique".

Dans le cas d'un mélange de corps dont les molécules ont des tailles identiques mais occupent des volumes différents en raison de leur état physique, nous avons imaginé un processus isotherme permettant l'obtention de phases comprimées telles que cette théorie leur soit applicable.

Cette méthode nous a conduit à un mode de représentation des équilibres liquide-vapeur des systèmes binaires comprenant un corps hypercritique c'est-à-dire non condensable. CHUEH a récemment examiné ce problème et trouvé la nécessité d'utiliser trois paramètres ajustables pour caractériser la phase liquide. En choisissant une pression de référence infinie pour l'étude de telles solutions, choix qui n'a jamais été fait à notre connaissance, nous avons montré la possibilité d'obtenir des résultats équivalents en réduisant de trois à un le nombre de paramètres déterminables à partir des mesures expérimentales.

CHAPITRE I - RAPPELS DE THERMODYNAMIQUE

A. - GENERALITES

A-1. - Le potentiel chimique

La fonction thermodynamique qui regroupe toutes les autres est l'énergie libre

$$G = H - TS \quad (1-1)$$

On définit à partir de cette fonction le potentiel chimique d'un constituant i dans un mélange

$$\mu_i = \bar{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} \quad (1-2)$$

qui permet d'exprimer l'énergie libre du mélange par la relation :

$$G = \sum_i n_i \mu_i \quad (1-3)$$

A-2. - Application du potentiel chimique à l'équilibre entre phases

Considérons un système constitué de deux phases A et B en équilibre. La température et la pression y sont uniformes et tout transfert de matière est réversible : si à température et pression constantes dn_i molécules du constituant i passent de la phase A à la phase B, on a

$$dG_A = -\mu_i(A) dn_i \quad (1-4)$$

$$dG_B = +\mu_i(B) dn_i$$

soit

$$d G = \left[\mu_i (B) - \mu_i (A) \right] dn_i \quad (1-5)$$

Puisqu'il s'agit d'un équilibre :

$$d G = 0 \quad (1-6)$$

ce qui donne

$$\mu_i (A) = \mu_i (B) \quad (1-7)$$

La condition d'équilibre est donc l'égalité des potentiels chimiques de chaque constituant dans toutes les phases du système.

A-3. - Fugacité d'un constituant dans un mélange

La fugacité d'un constituant dans un mélange est définie par la relation :

$$\left[d \mu_i \right]_T = RT d \ln f_i \quad (1-8)$$

L'équilibre d'un constituant entre deux phases entraîne l'égalité des fugacités du constituant dans chaque phase :

$$RT \ln \frac{f_i^V}{f_i^L} = (\mu_i)_V - (\mu_i)_L = 0 \quad (1-9)$$

les indices V et L désignent respectivement les états vapeur et liquide.

A-4. - Activité

Par définition, l'activité d'un constituant dans un mélange est égale au quotient de sa fugacité dans le mélange considéré f_i , par sa fugacité dans un état standard de référence f_i° :

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^\circ} \quad (1-10)$$

Ceci nous conduit à écrire la forme intégrée de l'équation (1-8) :

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i \quad (1-11)$$

μ_i° étant l'énergie libre molaire du corps i dans l'état standard choisi.

A-5. - Variation de l'activité avec la pression

La différentiation de l'équation (1-1) donne

$$dG = V dP - S dT \quad (1-12)$$

soit

$$\frac{\partial G}{\partial P} = V \quad (1-13)$$

Cette relation et la définition (1-2) conduisent à

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial P} = \bar{V}_i \quad (1-14)$$

En appliquant la formule (1-14) à l'équation (1-11), on obtient

$$\frac{\partial \ln a_i}{\partial P} = \frac{\bar{V}_i - V_i^\circ}{RT} \quad (1-15)$$

A-6. - Solutions idéales

Par définition, une solution est idéale si le rapport de la fugacité du constituant i en solution, à la fugacité du même constituant i pur, dans les mêmes conditions de température et de pression et dans le même

état physique que le mélange, est égal à sa fraction molaire

$$\frac{f_i}{f_i^*} = x_i \quad (1-16)$$

Pour une solution idéale, étant donné le choix que nous avons fait de l'état standard de référence, activité et fractions molaires sont égales

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^0} = \frac{f_i}{f_i^*} = x_i \quad (1-17)$$

A-7. - Coefficient d'activité et énergie libre d'excès

Le coefficient d'activité est ainsi défini :

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i} \quad (1-18)$$

Soit X une fonction thermodynamique quelconque d'un système, et X^{id} la valeur qu'elle aurait si ce système était idéal. On désigne par grandeur d'excès l'écart entre ces deux valeurs :

$$X^E = X - X^{id} \quad (1-19)$$

L'énergie libre d'excès

$$G^E = G - G^{id} \quad (1-20)$$

est liée aux coefficients d'activité par la relation :

$$G^E = RT \sum_i x_i \ln \gamma_i \quad (1-21)$$

A-8. - Fugacité partielle d'un constituant en phase gazeuse

La fugacité d'un mélange gazeux est définie par l'expression

$$\left[d G \right]_T = RT d \ln f \quad (1-22)$$

avec

$$\frac{f}{P} \rightarrow 1 \quad \text{si} \quad P \rightarrow 0$$

On en tire

$$RT d \ln f = V d P \quad (1-23)$$

La fugacité partielle d'un constituant en mélange est obtenue en intégrant la relation

$$RT d \ln f_i = \bar{V}_i d P \quad (1-24)$$

entre les faibles pressions où l'on a identité entre la fugacité et la pression partielles

$$f_i^\circ = P_i^\circ = y_i P^\circ \quad (1-25)$$

et la pression P, ce qui donne

$$RT \ln \frac{f_i}{y_i P} = \int_0^P \left(\bar{V}_i - \frac{RT}{P} \right) d P \quad (1-26)$$

A-9. - Coefficient de fugacité d'un constituant en phase gazeuse

Le coefficient de fugacité d'un corps i dans un mélange gazeux

défini par :

$$\phi_i = \frac{f_i}{y_i P} \quad (1-27)$$

est le rapport entre sa fugacité et sa pression partielles.

Sachant que par définition des grandeurs molaires partielles

$$\bar{V}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j (j \neq i)} \quad (1-28)$$

nous récrivons la relation (1-26)

$$RT \ln \phi_i = \int_0^P \left[\left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} - \frac{RT}{P} \right] dP \quad (1-29)$$

Les équations d'état de la phase vapeur étant généralement de la forme

$$P = f(T, V) \quad (1-30)$$

on transforme par changement de variable le second membre de l'expression (1-29) en

$$RT \ln \phi_i = \int_V^\infty \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} - \frac{RT}{V} \right] dV - RT \ln Z \quad (1-31)$$

B. - COEFFICIENTS D'ACTIVITE EN PHASE LIQUIDE

B-1. - Energie libre d'excès

Les coefficients d'activité, ainsi que les fonctions thermodynamiques d'excès, caractérisent la non-idéalité d'un mélange liquide (A-7). L'énergie libre d'excès leur est d'ailleurs liée par la relation (1-21) qui devient dans le cas des mélanges binaires que nous traiterons,

$$G^E = RT (x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2) \quad (1-32)$$

de laquelle on tire .

$$RT \ln \gamma_1 = G^E + x_2 \frac{d G^E}{d x_1} \quad (1-33)$$

$$RT \ln \gamma_2 = G^E - x_1 \frac{d G^E}{d x_1}$$

Il suffira donc d'avoir une expression de l'énergie libre d'excès pour pouvoir évaluer les coefficients d'activité.

B-2. - Théorie des solutions régulières - Equation de SCATCHARD-HILDEBRAND

Dans le cas où les hypothèses suivantes (1 p. 91) sont vérifiées :

- l'entropie de mélange est idéale,
- le volume d'excès est nul si le mélange se fait à pression constante,
- l'énergie d'interaction entre deux molécules dépend uniquement de la distance qui les sépare et de leur orientation relative ;

elle est indépendante des autres molécules en présence et de la température,

l'énergie libre d'excès s'exprime par l'équation de SCATCHARD-HILDEBRAND :

$$G^E = A_{12} (x_1 V_1^* + x_2 V_2^*) \varphi_1 \varphi_2 \quad (1-34)$$

La classe de mélanges ainsi définie porte le nom de "solutions régulières".

La densité d'énergie échangée lors du mélange est donnée par la relation

$$A_{12} = C_{11} + C_{22} - 2 C_{12} \quad (1-35)$$

avec

$$C_{ii} = \frac{E_i^C}{V_i^*} \quad (1-36)$$

SCATCHARD fit une quatrième hypothèse afin de déterminer C_{12} .

$$C_{12} = \sqrt{C_{11} C_{22}} \quad (1-37)$$

Les expressions donnant les coefficients d'activité dans les solutions régulières découlent de celle trouvée pour G^E .

$$\begin{aligned} RT \ln \gamma_1 &= A_{12} V_1^* \varphi_2^2 \\ RT \ln \gamma_2 &= A_{12} V_2^* \varphi_1^2 \end{aligned} \quad (1-38)$$

Nous voyons que le grand intérêt de cette théorie, et particulièrement celui de la dernière hypothèse faite (équation 1-37), est de permettre le calcul des coefficients d'activité à partir de deux paramètres simples relatifs aux corps purs.

- l'énergie de cohésion, c'est-à-dire l'énergie molaire de vaporisation rapportée au gaz parfait pris sous une pression nulle :

$$E^C = \mathcal{L} - RT \quad (1-39)$$

- le volume molaire : V^*

B-3. - Solutions strictement régulières

Par analogie avec l'état cristallin, divers auteurs dont les travaux ont été résumés par ECKERT (2) ont fait l'étude thermodynamique des mélanges liquides en admettant le modèle suivant .

- les molécules sont fixées sur des sites appartenant à un réseau donné,
- toutes les molécules ont la même symétrie et occupent des volumes identiques,
- le potentiel d'interaction d'un ensemble de molécules peut être considéré comme la somme des énergies d'interaction entre toutes les paires de premières voisines, ce qui suppose que l'on sache préalablement définir un nombre de coordination "s" pour un liquide.

Les solutions qui satisfont à cet ensemble d'hypothèses sont appelées par GUGGENHEIM (3) : "solutions strictement régulières".

Une hypothèse supplémentaire est nécessaire pour pouvoir calculer les grandeurs d'excès des solutions strictement régulières ; si l'on fait celle d'une distribution aléatoire des molécules au sein du liquide, on aboutit aux relations :

$$S^E = 0$$

$$\frac{G^E}{RT} = w x_1 x_2 \quad (1-40)$$

l'énergie échangée lors du mélange étant donnée par l'expression

$$w = w_{12} - \frac{w_{11} + w_{22}}{2} \quad (1-41)$$

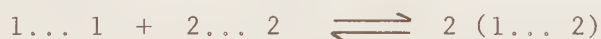
dans laquelle w_{ij} est le potentiel d'interaction d'une molécule i avec ses s premières voisines, celles-ci étant composées de l'espèce j seulement.

En substituant G^E dans les équations (1-33) par sa valeur ainsi trouvée, on obtient pour les coefficients d'activité :

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 &= -\frac{w}{kT} x_2^2 \\ \ln \gamma_2 &= -\frac{w}{kT} x_1^2 \end{aligned} \quad (1-42)$$

B-4. - Approximation quasi-chimique

Une première tentative pour éviter l'hypothèse d'une distribution aléatoire des molécules en solution a été réalisée en considérant l'équilibre chimique suivant entre paires moléculaires,



pour lequel on peut exprimer la constante d'équilibre en fonction de l'énergie échangée lors du mélange :

$$\eta = \exp. \left(\frac{w}{s k T} \right) \quad (1-43)$$

L'expression de l'entropie d'excès qui résulte d'un tel modèle est assez compliquée ; néanmoins, celle de l'énergie libre d'excès

est

$$\frac{G^E}{RT} = x_1 \left\{ \ln \left[\frac{\beta + x_1 - x_2}{x_1 (\beta + 1)} \right]^{\frac{s}{2}} \right\} + x_2 \left\{ \ln \left[\frac{\beta - x_1 + x_2}{x_2 (\beta + 1)} \right]^{\frac{s}{2}} \right\} \quad (1-44)$$

ce qui donne pour les coefficients d'activité,

$$\begin{aligned} \gamma_1 &= \left[\frac{\beta + x_1 - x_2}{x_1 (\beta + 1)} \right]^{\frac{s}{2}} \\ \gamma_2 &= \left[\frac{\beta - x_1 + x_2}{x_2 (\beta + 1)} \right]^{\frac{s}{2}} \end{aligned} \quad (1-45)$$

avec

$$\beta = \sqrt{1 - 4 x_1 x_2 (1 - \eta^2)} \quad (1-46)$$

B-5. - Importance de l'approximation quasi-chimique

Si pour des valeurs données et fixes de T et P, on étudie la variation de l'énergie libre G d'un mélange en fonction de la concentration, on constate que deux types de courbes peuvent être rencontrés (Figure 1) :

- soit la courbe (a) dont la convexité est tournée vers le bas, dans le cas d'un système totalement miscible ;
- soit la courbe (b) qui pour certaines valeurs du titre est convexe vers le haut, le système cessant d'être en équilibre stable pour ces valeurs et se décomposant alors en deux nouvelles phases, les compositions de ces phases en équilibre étant telles que les fonctions G_1 et G_2 y possèdent une tangente commune.

Cette fonction G qui traduit le phénomène de démixion est particulièrement sensible à l'influence du terme entropique S^E introduit par

l'approximation quasi-chimique (2 p. 136). Par conséquent, les équations (1-43) conduiront à des résultats plus exacts que les équations (1-40) lors de l'étude des équilibres entre phases liquides, tandis qu'elles aboutiront à des conclusions similaires dans les autres cas, leurs hypothèses communes étant respectées par ailleurs.

B-6. - Développement semi-empirique de WOHL

Dans le cas des systèmes binaires, WOHL (4) exprime la dépendance de l'énergie libre d'excès G^E en fonction de la composition par le développement :

$$\frac{G^E}{2,3 RT} = (q_1 x_1 + q_2 x_2) (2 z_1 z_2 a_{12} + 3 z_1^2 z_2 a_{112} + 3 z_1 z_2^2 a_{122}) \quad (1-47)$$

dans lequel les constantes empiriques a_{ij} et a_{ijk} représentent des grandeurs caractéristiques des interactions existant dans les différents groupes de molécules ij , ijk ; les constantes q_i sont appelées volumes molaires effectifs des constituants i et z_i sont les fractions volumétriques effectives de ceux-ci définies par la relation

$$z_i = \frac{q_i x_i}{\sum_k q_k x_k} \quad (1-48)$$

En posant

$$\begin{aligned} A &= q_1 (2 a_{12} + 3 a_{122}) \\ B &= q_2 (2 a_{12} + 3 a_{112}) \end{aligned} \quad (1-49)$$

on peut exprimer les coefficients d'activité par les relations

$$\ln \gamma_1 = z_2^2 \left[A + 2 z_1 \left(B \frac{q_1}{q_2} - A \right) \right]$$

$$\text{Ln } \gamma_2 = z_1^2 \left[B + 2 z_2 \left(A \frac{q_2}{q_1} - B \right) \right] \quad (1-50)$$

Ces deux équations contiennent trois constantes A, B et $\frac{q_2}{q_1}$ déterminables à partir de données expérimentales d'équilibres. Il faut noter cependant qu'elles peuvent se transformer par des hypothèses simplificatrices en expressions proposées antérieurement par divers auteurs.

En particulier, si l'on admet

$$\frac{q_1}{q_2} = \frac{A}{B} \quad (1-51)$$

on retrouve l'équation de VAN LAAR

$$\begin{aligned} \text{Ln } \gamma_1 &= A z_2^2 \\ \text{Ln } \gamma_2 &= B z_1^2 \end{aligned} \quad (1-52)$$

C. - COEFFICIENTS DE FUGACITE EN PHASE VAPEUR

C-1. - Equation de REDLICH-KWONG

Ainsi que le fait remarquer COMINGS (5 p. 249), une équation d'état contenant deux paramètres peut être considérée comme bonne si elle représente avec une approximation suffisante les propriétés volumétriques des gaz dans un intervalle assez large de densités. Sa valeur devient plus considérable si par ailleurs elle peut être utilisée pour l'étude des mélanges gazeux. L'équation de REDLICH-KWONG présente toutes ces qualités, c'est pourquoi nous l'avons retenue.

Elle s'exprime

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{T^{0,5}} \frac{1}{V(V + b)} \quad (1-53)$$

avec

$$a = \frac{\Omega_a R^2 T_c^{2,5}}{P_c} \quad (1-54)$$

$$b = \frac{\Omega_b R T_c}{P_c} \quad (1-55)$$

REDLICH et KWONG ont évalué les constantes adimensionnelles Ω_a et Ω_b à partir des relations

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T_c} = 0 \quad (1-56)$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_{T_c} = 0 \quad (1-57)$$

C-2. - Extension de l'équation de REDLICH-KWONG

Quelques auteurs, dont REDLICH, ont apporté des modifications à la formulation ci-dessus, soit pour étendre le domaine d'application de l'équation à la phase liquide (6 et 7), soit pour en obtenir une représentation plus précise des propriétés volumétriques de la phase gazeuse (8 et 9).

Une généralisation simple est fournie par CHUEH (10), qui propose l'utilisation d'un couple de constantes Ω_a et Ω_b différent pour chaque phase saturée des corps non polaires. Il a déterminé les divers couples à partir de données expérimentales relatives aux vapeurs et aux liquides saturés purs. Il présente aussi les règles suivantes afin d'étendre les équations (1-53) à (1-55) aux mélanges :

$$a = \sum_i \sum_j y_i y_j a_{ij} \quad (1-58)$$

$$b = \sum_i y_i b_i \quad (1-59)$$

les termes a_{ii} et b_i étant donnés par les relations (1-54) et (1-55), tandis que l'on a :

$$a_{ij} = \frac{(\Omega_{a_i} + \Omega_{a_j}) R^2 T_{c_{ij}}^{2,5}}{2 P_{c_{ij}}} \quad (1-60)$$

avec

$$P_{c_{ij}} = \frac{z_{c_{ij}} R T_{c_{ij}}}{V_{c_{ij}}} \quad (1-61)$$

$$V_{c_{ij}}^{\frac{1}{3}} = \frac{1}{2} \left(V_{c_i}^{\frac{1}{3}} + V_{c_j}^{\frac{1}{3}} \right) \quad (1-62)$$

$$z_{c_{ij}} = 0,291 - 0,04 (\omega_i + \omega_j) \quad (1-63)$$

$$T_{c_{ij}} = \sqrt{T_{c_i} T_{c_j}} (1 - k_{ij}) \quad (1-64)$$

La constante k_{ij} caractéristique d'un mélange binaire donné est obtenue empiriquement.

En substituant les divers termes du second membre de l'équation (1-31) par leur valeur tirée des expressions (1-53) à (1-55) et (1-58) à (1-64), on aboutit à

$$\begin{aligned} \ln \phi_i = & \ln \frac{V}{V - b} + \frac{b_i}{V - b} - \frac{2 \sum_k y_k a_{ik}}{RT^{1,5} b} \ln \frac{V + b}{V} \\ & + \frac{a b_i}{RT^{1,5} b^2} \left[\ln \frac{V + b}{V} - \frac{b}{V + b} \right] \end{aligned} \quad (1-65)$$

C-3. - Equation du viriel

Dans le cas où l'on étudie des mélanges gazeux soumis à des pressions modérées bien en deçà de leur pression critique, il est possible de représenter leurs propriétés volumétriques par l'équation d'état du viriel limitée à son premier terme

$$P = \frac{RT}{V} (1 + B) \quad (1-66)$$

qui conduit alors à des résultats plus exacts que ceux obtenus à partir de celle de REDLICH-KWONG.

Le premier coefficient du viriel du mélange est donné par la règle .

$$B = \sum_i \sum_j y_i y_j B_{ij} \quad (1-67)$$

les termes B_{ij} étant obtenus à partir de corrélations généralisées proposées par PRAUSNITZ (11).

Les expressions (1-66) et (1-67) reportées dans l'équation (1-31) conduisent à :

$$\ln \phi_i = \frac{2}{V} \sum_j y_j B_{ij} - \ln z \quad (1-68)$$

D. - VOLUMES MOLAIRES PARTIELS EN PHASE LIQUIDE

D-1. - Evaluation par l'équation de REDLICH-KWONG

La relation (1-28) qui les définit peut être réécrite sous la forme

$$\bar{V}_i = - \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j (j \neq i)}}{\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T, n_j}} \quad (1-69)$$

Il est donc possible de calculer les volumes molaires partiels si l'on dispose d'une équation d'état pour les mélanges liquides. Nous adopterons celle de REDLICH-KWONG avec les règles de mélange déjà proposées pour la phase vapeur.

Les dérivations de l'expression (1-69) appliquées aux équations (1-53) à (1-55) et (1-58) à (1-64) conduisent à la relation :

$$\bar{V}_i = \frac{\frac{RT}{V-b} \left(1 + \frac{b_i}{V+b} \right) - \frac{2 \left(\sum_k x_k a_{ik} \right) - ab_i / (V+b)}{V(V+b) T^{0,5}}}{\frac{RT}{(V-b)^2} - \frac{a}{T^{0,5}} \left[\frac{2V+b}{V^2 (V+b)^2} \right]} \quad (1-70)$$

D-2. - Volume des mélanges liquides saturés

Le volume V de la phase liquide qui apparaît dans l'expression (1-70) a été calculé par la corrélation proposée par LYCKMAN (12) pour les liquides purs à saturation :

$$V_r = V_{r_0} + \omega V_{r_1} + \omega^2 V_{r_2} \quad (1-71)$$

Le volume réduit V_r est ainsi obtenu par un développement dont les termes V_{r0} , V_{r1} et V_{r2} sont des fonctions de la température réduite qui ont été déterminées par CHUEH (10) :

$$V_{rj} = a_j + b_j T_r + c_j T_r^2 + d_j T_r^3 + \frac{e_j}{T_r} + f_j \ln(1 - T_r) \quad (1-72)$$

Les propriétés critiques de la solution, nécessaires pour l'utilisation de cette corrélation sont données par .

$$V_c = \sum_i x_i V_{ci} \quad (1-73)$$

$$T_c = \sum_i \sum_j \varphi_i \varphi_j T_{cij} \quad (1-74)$$

$$\omega = \sum_i \varphi_i \omega_i \quad (1-75)$$

avec

$$\varphi_i = \frac{x_i V_{ci}}{\sum_k x_k V_{ck}} \quad (1-76)$$

D-3. - Volume molaire partiel des gaz dissous

Pour les corps légers "2" dissous à une température T voisine de leur température critique T_{c2} dans un liquide normal "1" dont la densité d'énergie de cohésion est C_1 , LYCKMAN (13) propose la corrélation :

$$\bar{V}_2 = 2,333 \frac{RT}{C_1} + 0,096 \frac{RT_{c2}}{P_{c2}} \quad (1-77)$$

E. - LOIS REGISSANT LES EQUILIBRES DE PHASES

E-1. - Equilibre liquide-vapeur

D'après l'équation (1-9), un tel équilibre se caractérise en exprimant l'égalité des fugacités molaires partielles de chacun des constituants dans les deux phases :

$$f_i^L = f_i^V \quad (1-78)$$

Suivant la définition (1-27), la fugacité molaire partielle en phase vapeur est donnée par :

$$f_i^V = y_i \phi_i P \quad (1-79)$$

Pour la phase liquide, la fugacité f_i^L dépend de la fugacité f_i° du corps i pris dans un état de référence donné. Le choix de cet état est arbitraire et se fait en général suivant l'alternative ci-dessous .

- soit le liquide pur à la température T et à la pression P de l'équilibre ;

- soit le liquide pur à la température T de l'équilibre et à une pression de référence arbitraire $PREF$.

C'est ce dernier cas que nous avons adopté, ce qui nous conduit à écrire selon (1-10) et (1-18)

$$f_i^L = x_i \gamma_i^{(P)} f_i^\circ (PREF) \quad (1-80)$$

la variation du coefficient d'activité $\gamma_i^{(P)}$ ainsi défini, avec la pression étant donnée d'après (1-15) par

$$\frac{\partial \ln \gamma_i^{(P)}}{\partial P} = \frac{\bar{V}_i}{RT} \quad (1-81)$$

La combinaison des équations (1-80) et (1-81) aboutit à la relation

$$f_i^L = x_i \gamma_i^{(PREF)} f_i^{\circ(PREF)} \exp \left(- \int_P^{PREF} \frac{\bar{V}_i}{RT} dP \right) \quad (1-82)$$

qui nous montre que les coefficients d'activité des deux corps constitutifs du mélange, ramenés à la pression de référence choisie, ont un comportement symétrique :

$$\begin{aligned} \gamma_1^{(PREF)} &\longrightarrow 1 && \text{quand} && x_1 \longrightarrow 1 \\ \gamma_2^{(PREF)} &\longrightarrow 1 && \text{quand} && x_2 \longrightarrow 1 \end{aligned} \quad (1-83)$$

E-2. - Fugacité de référence en phase liquide à pression nulle

Dans le cas où l'on prend $PREF = 0$, LYCKMAN (13) donne la corrélation suivante qui permet de calculer la fugacité de référence du liquide pur considéré sous une pression nulle :

$$\log \psi_i = (\log \psi_i)^0 + \omega_i (\log \psi_i)^1 \quad (1-84)$$

avec

$$\psi_i = \frac{f_i^{\circ}(0)}{P_{c_i}} \quad (1-85)$$

Les termes $(\log \psi_i)^0$ et $(\log \psi_i)^1$ sont des fonctions de la température réduite présentées sous forme de tables numériques.

E-3. - Cas des systèmes binaires contenant un corps non-condensable

Nous allons ici considérer l'équilibre liquide-vapeur d'un système binaire tel que l'on ait :

$$T_{c_2} < T < T_{c_1}$$

Le corps "2" dont la température critique T_{c2} est inférieure à la température T de l'équilibre ne peut exister à l'état de liquide pur quelle que soit la pression à laquelle il est soumis ; par conséquent, la fugacité de référence f_2° caractérise un liquide hypothétique. Ceci a conduit PRAUSNITZ (14) à utiliser des états de référence différents pour chacun des corps.

- Pour le liquide normal "1" : le liquide pur à la température T et sous sa tension de vapeur, soit $P_{s1} = P_{s1}^L$.
- Pour le non-condensable "2" : l'état d'infinie dilution dans le mélange à la température T et à la pression P_{s1} , ce qui l'amène à prendre pour la fugacité de référence f_2^L le coefficient de HENRY

$$H_{2,1}^{(P_{s1})} = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \frac{f_2^L}{x_2} \quad (1-86)$$

Nous aurons donc pour un tel système :

$$f_1^L = x_1 \gamma_1^{(P)} f_1^{\circ (P_{s1})} \quad (1-87)$$

$$f_2^L = x_2 \gamma_2^{(P)} H_{2,1}^{(P_{s1})} \quad (1-88)$$

Les trois expressions ci-dessus conduisent à

$$\begin{aligned} \gamma_1^{(P)} &\longrightarrow 1 && \text{quand} && x_1 &\longrightarrow 1 \\ \gamma_2^{(P)} &\longrightarrow 1 && \text{quand} && x_2 &\longrightarrow 0 \end{aligned} \quad (1-89)$$

ce qui nous montre le comportement asymétrique des coefficients d'activité par suite du choix d'états de référence différents pour les deux constituants du système.

E-4. - Equilibre liquide-liquide

Nous exprimerons en thermodynamique que deux phases liquides sont en équilibre, en écrivant suivant (1-7) et (1-11) l'égalité des activités des deux constituants dans chacune d'elles :

$$\begin{aligned} a_{(1,1)} &= a_{(1,2)} \\ a_{(2,1)} &= a_{(2,2)} \end{aligned} \quad (1-90)$$

le premier indice étant relatif au corps considéré, le second à la phase dans lequel il se trouve.

D'après la définition (1-18) du coefficient d'activité, les équations précédentes se développent ainsi :

$$\begin{aligned} \gamma_{(1,1)} x_{(1,1)} &= \gamma_{(1,2)} x_{(1,2)} \\ \gamma_{(2,1)} x_{(2,1)} &= \gamma_{(2,2)} x_{(2,2)} \end{aligned} \quad (1-91)$$

les fractions molaires $x_{(I, J)}$ étant liées par les relations

$$\begin{aligned} x_{(1,1)} + x_{(2,1)} &= 1 \\ x_{(1,2)} + x_{(2,2)} &= 1 \end{aligned} \quad (1-92)$$

E-5. - Equilibre liquide-solide

Selon l'équation (1-9), cet équilibre sera caractérisé par des expressions du type :

$$f_i^L = f_i^S \quad (1-93)$$

Dans le cas où la phase solide est un corps pur, nous écrirons la relation (1-93) relative à ce corps ; soit $i = 2$ par exemple :

$$f_2^L = f_2^S \quad (1-94)$$

ce qui donne en développant suivant (1-10) et (1-18)

$$x_2 \gamma_2 f_2^L = f_2^S \quad (1-95)$$

Les fugacités f_2^L et f_2^S sont celles du corps "2" pur à l'état de liquide surfondu ou de solide, aux température et pression de l'équilibre ; leur rapport peut être calculé à partir de propriétés physiques simples par la relation

$$RT \ln \frac{f_2^S}{f_2^L} = \Delta H_f \left[\frac{T}{T_f} - 1 \right] + \int_T^{T_f} \Delta C_p dT - T \int_T^{T_f} \Delta C_p \frac{dT}{T} \quad (1-96)$$

dans laquelle

$$\Delta C_p = C_p^L - C_p^S \quad (1-97)$$

NOMENCLATURE DU CHAPITRE I

PARAGRAPHE A

G	Energie libre
H	Enthalpie
T	Température
S	Entropie
μ_i	Potentiel chimique
$\bar{G}_i$	Energie libre molaire partielle
n_i	Nombre de moles
f_i	Fugacité
R	Constante des gaz parfaits
a_i	Activité
f_i°	Fugacité standard de référence
μ_i°	Potentiel chimique standard
V	Volume
P	Pression
$\bar{V}_i$	Volume molaire partiel
V_i°	Volume molaire standard
f_i^*	Fugacité du corps pur
x_i	Fraction molaire en phase liquide
γ_i	Coefficient d'activité
G^E	Energie libre d'excès
ϕ_i	Coefficient de fugacité en phase gazeuse
z	Facteur de compressibilité

PARAGRAPHE B

G^E	Energie libre d'excès
R	Constante des gaz parfaits
T	Température
x_i	Fraction molaire en phase liquide
γ_i	Coefficient d'activité
A_{12}	Densité d'énergie de mélange
V_i^*	Volume molaire du liquide pur
φ_i	Fraction volumétrique
C_{ii}	Densité d'énergie de cohésion
C_{12}	Densité de l'énergie de cohésion entre les molécules "1" et "2"
E_i^C	Energie de cohésion
L	Chaleur latente de vaporisation
S^E	Entropie d'excès
w	Energie moléculaire de mélange
k	Constante de BOLTZMAN
η	Constante d'équilibre de la distribution quasi-chimique
s	Nombre de coordination
β	Paramètre de calcul
q_i	Volume molaire effectif
z_i	Fraction volumétrique effective
a_{ij} et a_{ijk}	Paramètres d'interactions moléculaires
A et B	Constantes de VAN LAAR

PARAGRAPHE C

P	Pression
V	Volume
T	Température
R	Constante des gaz parfaits
a et b	Paramètres de l'équation de REDLICH-KWONG
Ω_a et Ω_b	Constantes caractéristiques d'une vapeur ou d'un liquide purs
y_i	Fraction molaire en phase gazeuse
ω_i	Facteur acentrique
ϕ_i	Coefficient de fugacité en phase gazeuse
B	Premier coefficient du viriel
z	Facteur de compressibilité

Indice

c	Grandeur critique
---	-------------------

PARAGRAPHE D

$\bar{V}_i$	Volume molaire partiel en phase liquide
P	Pression
T	Température
V	Volume du mélange liquide
n_i	Nombre de moles
x_i	Fraction molaire en phase liquide
ω	Facteur acentrique
C_1	Densité d'énergie de cohésion

Indices

c	Grandeur critique
r	Grandeur réduite

PARAGRAPHE E

f_i	Fugacité molaire partielle
y_i	Fraction molaire en phase gazeuse
ϕ_i	Coefficient de fugacité en phase gazeuse
P	Pression d'équilibre
x_i	Fraction molaire en phase liquide
$\gamma_i(P)$	Coefficient d'activité rapporté à la pression P
$f_i^o(P)$	Fugacité du liquide pur à la pression P
$PREF$	Pression de référence arbitraire
$\bar{V}_i$	Volume molaire partiel en phase liquide
R	Constante des gaz parfaits
T	Température d'équilibre
ω_i	Facteur acentrique
P_{c_i}	Pression critique
T_{c_i}	Température critique
$H_{2,l}^{(P_{s1})}$	Coefficient de HENRY
P_{s_i}	Tension de vapeur du liquide
$a(I, J)$	Activité du corps I dans la phase J
ΔH_f	Chaleur de fusion à la température T_f
T_f	Température de fusion
C_p	Chaleur spécifique à pression constante

Exposants

L	Phase liquide
V	Phase vapeur
S	Phase solide

CHAPITRE II - EXTENSION DU MODELE DE LA THEORIE

DES SOLUTIONS REGULIERES

APPLICATION A LA DETERMINATION DE L'ENERGIE DE COHESION

POLAIRE DU SULFURE D'HYDROGENE ET A LA PREVISION

DU LIQUIDUS DU SYSTEME : SULFURE D'HYDROGENE (1)

ANHYDRIDE CARBONIQUE (2)

A. - EXTENSION DE LA THEORIE DES SOLUTIONS REGULIERES

A-1. - Conditions imposées aux composants d'une solution régulière

Pour satisfaire aux hypothèses faites (B-2), les composants du mélange doivent :

- avoir des volumes molaires peu différents (1 p. 31),
- être constitués de molécules dont les interactions ne provoquent pas d'effet d'orientation marqué (1 p. 95).

Par ailleurs, l'hypothèse (1-37) nécessite cette dernière condition car elle est valable uniquement pour des liquides dont la cohésion est assurée par les seules forces de dispersion de LONDON. Dans ce cas, elle est très généralement admise bien que sa validité exige les conditions supplémentaires suivantes (15 p. 411 et 421) :

- être constitués de molécules sphériques,
- avoir des potentiels d'ionisation égaux,
- avoir des diamètres de collision égaux.

Si ces trois dernières conditions ne sont pas satisfaites, on a

$$C_{12} < \sqrt{C_{11} C_{22}} \quad (2-1)$$

A-2. - Extension du modèle précédent

Si les constituants d'un système sont polaires, quadrupolaires, ..., leur énergie de cohésion est la somme des énergies dues aux différents types de forces qui interviennent :

$$E^C = E^{Cp} + E^{Cd} + E^{Cq} + \dots \quad (2-2)$$

Il en résulte

$$C_{ii} = \frac{E_i^C}{V_i^*} = C_{ii}^p + C_{ii}^d + C_{ii}^q + \dots \quad (2-3)$$

ce qui entraîne,

$$A_{12} = C_{11} + C_{22} - 2 \left[\sqrt{C_{11}^p C_{22}^p} + C_{12}^{es} \right] \quad (2-4)$$

avec

$$C_{12}^{es} = C_{12}^{d_1 - d_2} + C_{12}^{q_1 - q_2} + C_{12}^{d_1 - q_2} + C_{12}^{q_1 - d_2} + \dots \quad (2-5)$$

Comme pour les corps purs, l'énergie d'interaction (ou sa densité) entre les corps "1" et "2" est constituée par la somme de deux termes :

- le terme $\sqrt{C_{11}^p C_{22}^p}$ qui caractérise les interactions dues aux forces de LONDON ;

- le terme C_{12}^{es} qui caractérise les interactions dues aux forces électrostatiques.

En considérant que la théorie des solutions régulières peut rendre compte avec une assez bonne approximation de la non-idéalité de certains mélanges comportant des corps polaires, quadrupolaires, ..., l'expression (2-4) nous permettra de leur appliquer l'équation de SCATCHARD-HILDEBRAND (1-34).

A-3. - Evaluation de la densité d'énergie de cohésion polaire (C_{ii}^d)

Le potentiel d'interaction entre deux dipôles identiques est donné par la relation (16)

$$U_{ii}^d = - \frac{\mu_i^2}{r_{ii}^3} F(\theta) \quad (2-6)$$

$F(\theta)$ est une fonction de l'orientation relative des deux dipôles.

La valeur moyenne de cette énergie, quand les deux dipôles balayent respectivement tout l'espace est obtenue à partir de la loi de BOLTZMAN par l'équation

$$\bar{U}_{ii}^d = \frac{\iint U_{ii}^d e^{-\frac{U_{ii}^d}{kT}} d\omega_1 d\omega_2}{\iint e^{-\frac{U_{ii}^d}{kT}} d\omega_1 d\omega_2} \quad (2-7)$$

dans laquelle $d\omega_1$ et $d\omega_2$ sont des angles solides élémentaires.

Dans le cas où l'on a

$$\frac{\mu_i^2}{r_{ii}^3} \ll kT \quad (2-8)$$

l'intégration conduit au résultat suivant :

$$\bar{U}_{ii}^d = - \frac{2}{3} \frac{\mu_i^4}{r_{ii}^6} \frac{1}{kT} \quad (2-9)$$

Cette formule est valable uniquement lorsque les molécules sont suffisamment distantes, comme c'est le cas pour les gaz aux conditions normales (15 p. 408). Elle ne permet donc que d'obtenir un ordre de grandeur dans le cas des phases condensées, les distances entre les particules étant

alors de l'ordre des dimensions des molécules elles-mêmes.

D'autre part, par suite de la polarisation d'induction, le moment dipolaire d'une molécule en phase liquide ne sera plus le moment intrinsèque. Il se superposera à ce dernier un moment induit par les dipôles voisins dont le calcul peut être effectué pour des molécules sphériques et rigides à l'aide de la théorie d'ONSAGER (17 - Chapitre II).

Nous voyons que l'estimation de la fraction de l'énergie de cohésion du liquide due aux forces polaires ne peut se faire uniquement à l'aide des formules ci-dessus.

Posons

$$\bar{U}_{ii}^d = \alpha \frac{\mu_i^4}{r_{ii}^6} \frac{1}{kT} \quad (2-10)$$

Si nous admettons l'additivité par paires des potentiels intermoléculaires ainsi que la proportionnalité entre r_{ii} et la racine cubique du volume moléculaire $\left(\frac{V_i^*}{N_A}\right)$, la densité d'énergie de cohésion polaire s'écrit :

$$C_{ii}^d = \beta \frac{\mu_i^4}{\left(\frac{V_i^*}{N_A}\right)^3} \frac{1}{kT} \quad (2-11)$$

Son évaluation revient donc à celle de la constante adimensionnelle β , que nous effectuerons de manière empirique.

A-4. - Evaluation de la densité d'énergie d'interaction entre un dipôle et un quadrupôle ($C_{12}^{d_1 - q_2}$)

Pour des raisons analogues à celles exposées ci-dessus, nous écrirons l'énergie d'interaction entre " d_1 " et " q_2 " (16) sous la forme

(cf. l'équation 2-10) .

$$\bar{u}_{12}^{d_1 - q_2} = \psi \frac{\mu_1^2 Q_2^2}{r_{12}^8} \frac{1}{kT} \quad (2-12)$$

ce qui donne pour sa densité

$$c_{12}^{d_1 - q_2} = \delta \frac{\mu_1^2 Q_2^2}{\left(\frac{V_1^*}{N_A}\right)^{\frac{11}{3}}} \frac{1}{kT} \quad (2-13)$$

avec

$$V^{\frac{1}{3}} = \frac{1}{2} \left(V_1^{\frac{1}{3}} + V_2^{\frac{1}{3}} \right) \quad (2-14)$$

Or, nous avons pour la densité d'énergie de cohésion polaire l'équation (2-11)

$$c_{11}^d = \beta \frac{\mu_1^4}{\left(\frac{V_1^*}{N_A}\right)^3} \frac{1}{kT} \quad (2-15)$$

et pour la densité d'énergie de cohésion quadrupolaire la relation donnée par MYERS (18)

$$c_{22}^q = \eta \frac{Q_2^4}{\left(\frac{V_2^*}{N_A}\right)^{\frac{13}{3}}} \frac{1}{kT} \quad (2-16)$$

L'examen des équations (2-13) à (2-16) nous conduit au résultat

$$c_{12}^{d_1 - q_2} = \left(\frac{2}{1 + \mathcal{V} \frac{1}{3}} \right)^{11} \mathcal{V}^{\frac{3}{2}} \lambda \sqrt{c_{11}^d c_{22}^q} \quad (2-17)$$

avec

$$\mathcal{V} = \frac{v_1^*}{v_2^*} \quad (2-18)$$

et

$$\lambda = \frac{\delta}{\sqrt{\beta \eta}} \quad (2-19)$$

Dans le cas où les volumes molaires des corps en présence sont peu différents, l'expression (2-17) prend une forme simple :

$$c_{12}^{d_1 - q_2} = \lambda \sqrt{c_{11}^d c_{22}^q} \quad (2-20)$$

Il faut noter que la valeur de λ est spécifique d'un mélange binaire donné puisque les valeurs numériques de β et η sont caractéristiques du corps polaire et du corps quadrupolaire considérés.

B. - DETERMINATION DE LA DENSITE D'ENERGIE DE COHESION POLAIRE DU SULFURE
D'HYDROGENE

La combinaison des équations (1-78), (1-79) et (1-82) nous montre que les coefficients d'activité peuvent être tirés de la relation :

$$\gamma_i^{(PREF)} = \frac{y_i \phi_i P}{x_i f_i^{(PREF)}} \exp. \left(\int_P^{PREF} \frac{\bar{V}_i}{RT} dP \right) \quad (2-21)$$

Dans le cas où la phase liquide est constituée d'un mélange de deux liquides normaux (non associés et faiblement polaires) suffisamment éloignés de leur point critique, il est très généralement admis que leur volume molaire partiel n'est autre que leur volume molaire à l'état pur, soit :

$$\bar{V}_i = V_i^* \quad (2-22)$$

A partir de mesures d'équilibre liquide-vapeur relatives aux systèmes : "C₃ H₈ + H₂ S" (19) et "C₄ H₁₀ + H₂ S" (20), nous avons calculé le coefficient d'activité $\gamma_{H_2S}^{(0)}$ rapporté à une pression de référence nulle en adoptant le processus suivant :

- Utilisation des données expérimentales : T, P, x_i, y_i (19 et 20) et V₂^{*} (19),

- Calcul de ϕ_2 par l'équation du viriel (1-68) et f₂⁽⁰⁾ par la corrélation (1-84).

$$-\gamma_{H_2S}^{(0)} = \frac{y_2 \phi_2 P}{x_2 f_2^{(0)}} \exp. - \left(\frac{P V_2^*}{RT} \right) \quad (2-23)$$

En supposant que la phase liquide étudiée constitue une solution régulière, l'équation (1-38) lui est applicable et nous pouvons en tirer

$$A_{12} = \frac{RT \ln \gamma_2}{V_2^* \phi_1^2} \quad (2-24)$$

Les volumes molaires du propane et du butane nécessaires au calcul ont été obtenus à partir d'une corrélation simple et précise (erreur moyenne : 0,15 %) proposée par HARMENS (21), qui fournit les densités des hydrocarbures légers (C_1 à C_5) liquides à saturation en fonction de la température réduite.

Si nous admettons que dans les systèmes considérés, l'énergie d'interaction entre les dipôles du sulfure d'hydrogène et ceux qu'ils induisent dans les molécules d'hydrocarbure est négligeable, nous avons

$$C_{12}^{es} \simeq 0 \quad (2-25)$$

ce qui permet d'écrire l'équation (2-4) sous la forme

$$A_{12} = C_{11} + C_{22} - 2 \sqrt{C_{11}^p C_{22}^p} \quad (2-26)$$

L'indice 2 caractérisant le sulfure d'hydrogène, la relation (2-3) nous donne

$$C_{11} = C_{11}^p \quad (2-27)$$

$$C_{22} = C_{22}^p + C_{22}^d \quad (2-28)$$

L'équation (1-36) nous montre que l'évaluation des termes C_{ii} revient à celle des énergies de cohésion E_i^C . Celles-ci ont été tirées des tables présentées par HOUGEN (22 p. 613).

En utilisant dans la relation (2-11) la valeur ($\mu = 0,95$ Debyes) pour le moment dipolaire du sulfure d'hydrogène (23), les équations (2-23) à (2-28) permettent de déterminer β ; soit

$$\beta = 5,4 \quad (2-29)$$

ce qui conduit à la formule

$$C_{22}^d(H_2S) = \frac{16 \ 638}{T \ V_2^{*3}} 10^4 \quad (2-30)$$

qui nous donne la densité d'énergie de cohésion polaire du sulfure d'hydrogène en cal./cm³ si l'on exprime T en °K et V_2^* en cm³.

Par conséquent, si l'on admet qu'un mélange liquide contenant du sulfure d'hydrogène constitue une solution régulière, les coefficients d'activité des composants pourront être calculés à l'aide des expressions (1-38), (2-4), (2-5) et celle que nous venons d'établir (2-30).

C. - PREVISION DU LIQUIDUS DU SYSTEME : SULFURE D'HYDROGENE (1)

ANHYDRIDE CARBONIQUE (2)

C-1. - Bibliographie du travail expérimental

L'équilibre liquide-vapeur de ce système a été étudié par BIERLEIN (24) entre 0 et 100 °C (température critique du sulfure d'hydrogène).

SOBOCINSKI (25) a complété cette étude dans le domaine des basses températures et a aussi déterminé les compositions des phases liquide et vapeur le long des lieux des points triples $V + L + H_2 S$ solide et $V + L + CO_2$ solide.

C-2. - Méthode de calcul des points du liquidus

Le long du lieu $V + L + H_2 S$ solide, nous exprimons l'équilibre entre le sulfure d'hydrogène en solution et le sulfure d'hydrogène solide par l'équation (1-95) :

$$\gamma_1 x_1 = \frac{f_1^{\circ S}}{f_1^{\circ L}} \quad (2-31)$$

Nous avons calculé le rapport $\frac{f_1^{\circ S}}{f_1^{\circ L}}$ par la relation (1-96), les valeurs des propriétés physiques du sulfure d'hydrogène nécessaires au calcul prises dans le traité de PASCAL (26 p. 959 à 992) nous ayant conduit à la récrire ainsi :

$$4,575 T \log \frac{f_1^{\circ S}}{f_1^{\circ L}} = - 1,53 (187,6 - T) + 0,0049 (35193,76 - T^2) - 7,682 T \log \frac{187,6}{T} \quad (2-32)$$

Nous avons admis que la phase liquide considérée constitue une solution régulière, la variation du coefficient d'activité γ_1 avec la

composition étant représentée par l'expression (1-38) :

$$RT \ln \gamma_1 = A_{12} V_1^* \varphi_2^2 \quad (2-33)$$

Le paramètre A_{12} étant connu (paragraphe suivant), la détermination d'un point du liquidus se fera en cherchant par un processus itératif la composition x_1 qui pour une température T donne à l'aide de la relation (2-33) un coefficient d'activité γ_1 tel que l'équation d'équilibre (2-31) soit vérifiée.

De la même façon, les coefficients d'activité γ_2 étant obtenus par la relation

$$RT \ln \gamma_2 = A_{12} V_2^* \varphi_1^2 \quad (2-34)$$

on déterminera les compositions x_2 telles que l'équation traduisant l'équilibre entre l'anhydride carbonique en solution et l'anhydride carbonique solide le long du lieu $V + L + CO_2$ solide soit vérifiée,

$$\gamma_2 x_2 = \frac{f_2^{\circ S}}{f_2^{\circ L}} \quad (2-35)$$

MYERS donnant par ailleurs (18) la courbe de variation du rapport $\frac{f_2^{\circ S}}{f_2^{\circ L}}$ avec la température.

C-3. - Expression du paramètre A_{12}

Le paramètre A_{12} est donné par l'équation (2-4) dans laquelle on a d'après la relation (2-3) :

$$C_{11} = C_{11}^l + C_{11}^d \quad (2-36)$$

$$C_{22} = C_{22}^l + C_{22}^q \quad (2-37)$$

et la définition (2-5) .

$$C_{12}^{es} = C_{12}^{d_1 - d_2 \text{ induit}} + C_{12}^{d_1 - q_2} \quad (2-38)$$

Etant donné la faible polarisabilité de l'anhydride carbonique (27), on peut admettre que

$$C_{12}^{d_1 - d_2 \text{ induit}} \approx 0 \quad (2-39)$$

Les volumes molaires liquides des deux corps considérés étant très proches, nous avons vu (Ch. II § A-4) que le terme $C_{12}^{d_1 - q_2}$ est obtenu par la relation (2-20) :

$$C_{12}^{d_1 - q_2} = \lambda \sqrt{C_{11}^d C_{22}^q} \quad (2-40)$$

On peut donc récrire ainsi l'équation (2-38) :

$$C_{12}^{es} = \lambda \sqrt{C_{11}^d C_{22}^q} \quad (2-41)$$

et par conséquent, l'expression (2-4) se met sous la forme :

$$A_{12} = C_{11} + C_{22} - 2 \left[\sqrt{C_{11}^p C_{22}^p} + \lambda \sqrt{C_{11}^d C_{22}^q} \right] \quad (2-42)$$

C-4. - Détermination des grandeurs nécessaires au calcul

Toutes les grandeurs relatives à l'anhydride carbonique : C_{22}^p , C_{22}^q et V_2^* ont été évaluées par MYERS (18).

D'après les définitions (1-36) et (1-39) on a :

$$C_{11} = \frac{\mathcal{L}_1 - RT}{V_1^*} \quad (2-43)$$

tandis que la formule (2-30) donne :

$$C_{11}^d \text{ (cal./cm}^3\text{)} = \frac{16\,638}{T V_1^{*3}} 10^4 \quad (2-44)$$

Du traité de PASCAL (26 p. 959 à 992), on tire :

$$\mathcal{L}_1 \text{ (cal./mole)} = 4480 + 5,56 (212,77 - T) - 0,016 (T - 180)^2 \quad (2-45)$$

et

$$V_1^* \text{ (cm}^3\text{/mole)} = \frac{36,0}{0,9496 [1 + 0,0018397 (212,45 - T)]} \quad (2-46)$$

Ainsi que nous l'avons fait remarquer (Ch. II § A-4), la valeur de la constante λ est spécifique du mélange binaire considéré. Nous l'avons donc déterminée à partir d'un point expérimental du liquidus. Ce point a été choisi dans la région médiane du domaine de concentration, afin que l'erreur relative dont sa valeur est susceptible d'être entachée soit minimale : $x_1 = 0,532$ (25 p. 97).

Nous avons ainsi obtenu :

$$\lambda = 0,475 \quad (2-47)$$

Cette valeur reportée dans l'expression (2-42) donne

$$A_{12} = C_{11} + C_{22} - 2 \sqrt{C_{11}^p C_{22}^p} - 0,95 \sqrt{C_{11}^d C_{22}^q} \quad (2-48)$$

C-5. - Résultats et conclusions

A l'aide de la relation (2-48), nous avons calculé le liquidus suivant la méthode exposée au paragraphe C-2. La courbe ainsi trouvée se situe convenablement par rapport aux points expérimentaux dans la majeure partie du domaine de composition (Figure 2). Elle s'en écarte cependant pour les fortes teneurs en sulfure d'hydrogène, en particulier le long du lieu $V + L + H_2 S$ solide. Ceci peut être dû à la résultante de deux effets : l'abaissement de la température et l'augmentation simultanée de la concentration en dipôles, dont l'influence tend à créer des effets d'orientation en solution et par là-même, à éloigner l'entropie de la valeur idéale supposée dans la théorie des solutions régulières (Ch. I § B-2 et Ch. II § A-1).

NOMENCLATURE DU CHAPITRE II

PARAGRAPHE A

C_{12}	Densité de l'énergie de cohésion entre les molécules "1" et "2"
C_{11}	Densité d'énergie de cohésion
E_1^C	Energie de cohésion
V_1^*	Volume molaire du liquide pur
A_{12}	Densité d'énergie de mélange
U_{ij}	Potentiel d'interaction
μ_i	Moment dipolaire
r_{ii}	Distance
k	Constante de BOLTZMAN
T	Température
$d\omega_1$	Angle solide élémentaire
Q_i	Moment quadrupolaire
N_A	Nombre d'AVOGADRO

$\alpha, \beta, \psi, \delta, \eta, \lambda$ Constantes empiriques de proportionnalité

Une barre au-dessus d'un potentiel d'interaction indique une valeur moyenne.

Exposants

ℓ	Terme de contribution des forces de LONDON
d	Terme de contribution des interactions dipolaires
q	Terme de contribution des interactions quadrupolaires
es	Terme de contribution des forces électrostatiques
$d - q$	Terme de contribution des interactions dipôles-quadrupôles

PARAGRAPHE B

$\gamma_i^{(PREF)}$	Coefficient d'activité rapporté à la pression PREF
$f_i^{\circ(PREF)}$	Fugacité du liquide pur à la pression PREF
PREF	Pression de référence arbitraire
P	Pression d'équilibre
y_i	Fraction molaire en phase gazeuse
x_i	Fraction molaire en phase liquide
T	Température d'équilibre
R	Constante des gaz parfaits
ϕ_i	Coefficient de fugacité en phase gazeuse
$\bar{V}_i$	Volume molaire partiel en phase liquide
V_i^*	Volume molaire du liquide pur
A_{12}	Densité d'énergie de mélange
C_{ii}	Densité d'énergie de cohésion
C_{12}	Densité de l'énergie de cohésion entre les molécules "1" et "2"
β	Constante adimensionnelle de proportionnalité

Exposants

ℓ	Terme de contribution des forces de LONDON
d	Terme de contribution des interactions dipolaires
es	Terme de contribution des forces électrostatiques

PARAGRAPHE C

γ_i	Coefficient d'activité en phase liquide
x_i	Fraction molaire en phase liquide
f_i°	Fugacité du corps pur

T	Température
R	Constante des gaz parfaits
A_{12}	Densité d'énergie de mélange
V_i^*	Volume molaire du liquide pur
φ_i	Fraction volumétrique en phase liquide
C_{ii}	Densité d'énergie de cohésion
C_{12}	Densité de l'énergie de cohésion entre les molécules "1" et 2
λ	Constante adimensionnelle de proportionnalité
$\mathcal{L}$	Chaleur latente de vaporisation

Exposants

S	Phase solide
L	Phase liquide
$\mathcal{L}$	Terme de contribution des forces de LONDON
d	Terme de contribution des interactions dipolaires
q	Terme de contribution des interactions quadrupolaires
es	Terme de contribution des forces électrostatiques
$d - q$	Terme de contribution des interactions dipôles-quadrupôles

CHAPITRE III - PREVISION DE LA COURBE DE DEMIXION DU SYSTEME .

METHANE (1) - SULFURE D'HYDROGENE (2), A PARTIR DU MODELE DES
SOLUTIONS STRICTEMENT REGULIERES A DISTRIBUTION QUASI-CHIMIQUE

A. - BIBLIOGRAPHIE DU TRAVAIL EXPERIMENTAL

Une première étude faite par REAMER (28) a déterminé le comportement volumétrique de ce système entre 4 et 171 °C, sous des pressions allant jusqu'à 680 atm. Il donne aussi les compositions des phases liquide et vapeur en équilibre, pour les températures ne dépassant pas 71 °C.

Ce travail a été repris par KOHN (29) qui a étendu le domaine d'investigation aux basses températures, ce qui lui permet de présenter un diagramme d'équilibre très complet qui couvre l'intervalle $[- 107 \text{ }^{\circ}\text{C}, + 104 \text{ }^{\circ}\text{C}]$. Nous en avons reproduit une fraction sur la Figure 3.

Nous y voyons qu'il n'existe pas de phase liquide riche en sulfure d'hydrogène L_2 pour toute température inférieure à $- 90,6 \text{ }^{\circ}\text{C}$. A cette température, " L_2 " apparaît dès que la pression atteint 33,3 atm.

Les deux valeurs T et P précédentes représentent les coordonnées d'un point quadruple Q qui caractérise l'équilibre : $V + L_1 + L_2 + H_2$ S solide. L'intervalle de température correspondant à l'existence d'un équilibre entre deux phases liquides L_1 et L_2 croît avec la pression jusqu'à atteindre son maximum à 52,2 atm. Au-delà, il reste pratiquement constant et compris entre $- 90,6$ et $- 73,4 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Le point K de coordonnées : $- 73,4 \text{ }^{\circ}\text{C}$ et 52,2 atm. caractérise un équilibre à trois phases : $L_1 + L_2 + V$, pour lequel les phases L_1 et V sont en identité critique (cf. le point critique d'un corps pur).

La courbe qui joint "Q" à "K" est le lieu des points triples $L_1 + L_2 + V$. Il est à noter que les compositions de " L_1 " et " L_2 " le long de cette courbe sont sensiblement invariables.

Un diagramme température-composition établi pour une pression de 47,6 atm, nous montre que le domaine d'existence de l'équilibre entre " L_1 " et " L_2 " s'étend de - 90,6 à - 77,8 °C, les compositions de ces deux phases y étant pratiquement constantes (Figure 4).

B. - EXPRESSION DES COEFFICIENTS D'ACTIVITE DANS LES PHASES LIQUIDES EN
EQUILIBRE

Les températures critiques des corps constitutifs du binaire considéré sont .

$$T_{c_1} = - 82,1 \text{ }^{\circ}\text{C} \quad \text{et} \quad T_{c_2} = + 100,4 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

ce qui nous montre que dans l'intervalle de température correspondant à la démixion, nous sommes en présence de mélange comprenant un liquide normal : le sulfure d'hydrogène et un fluide distendu : le méthane, lequel se trouve au voisinage immédiat de son point critique.

Nous avons vu (Ch. I § B-5) que le choix le plus judicieux pour exprimer les coefficients d'activité dans l'étude des équilibres entre phases liquides à partir d'un schéma théorique simple, est celui des équations (1-45) qui résultent du modèle des solutions strictement régulières par addition d'une contribution entropique à l'énergie libre d'excès. Or, ces équations ne sont applicables qu'à des mélanges dont les constituants ont des volumes molaires identiques (Ch. I § B-3).

COMINGS (5 p. 250) indique que le volume de tous les fluides tend par compression vers une valeur limite égale à $0,26 V_c$, indépendamment de la température. Les volumes critiques des corps considérés étant :

$$V_{c_1} = 99,0 \text{ cm}^3/\text{mole} \quad \text{et} \quad V_{c_2} = 97,7 \text{ cm}^3/\text{mole}$$

ils tendront à avoir des volumes très proches par compression.

Il faut cependant noter que nous atteindrons ce résultat assez rapidement du fait que nous sommes en présence d'un fluide distendu de très grande compressibilité, et d'un liquide normal à une température inférieure à son point d'ébullition ($- 60,4 \text{ }^{\circ}\text{C}$) qui est donc pratiquement incompressible.

Par conséquent, les coefficients d'activité à l'équilibre seront obtenus par la relation

$$\ln \gamma_i^{(P)} = \ln \gamma_i^{(P_0)} + \int_{P_0}^P \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right)_{T, x} dP \quad (3-1)$$

dans laquelle P_0 est une pression telle que l'on ait

$$V_1^* \simeq V_2^* \quad (3-2)$$

les termes $\gamma_i^{(P_0)}$ étant alors donnés par les équations (1-45).

D'autre part, nous avons d'après l'expression (1-15) et la définition (1-18) .

$$\frac{\partial \ln \gamma(I, J)}{\partial P} = \frac{\bar{V}(I, J) - V_I^*}{RT} \quad (3-3)$$

le premier indice étant relatif au corps considéré et le second à la phase dans laquelle il se trouve.

Les intégrales de ces termes apparaissant dans l'équation (3-1) sont appelées : "termes correctifs de POYNTING".

C. - INTEGRALES DE POYNTING

C-1. - Volume molaire partiel d'un corps polaire dissous dans un liquide distendu

Des molécules polaires "2" dissoutes dans un liquide "1" proche de son point critique vont provoquer une contraction dans celui-ci, par suite des interactions entre leur dipôle et celui qu'il induit dans ses premières voisines. Il en résulte la disparition du "volume libre" correspondant à celles qu'elles sont venues remplacer au sein du solvant, ce qui se traduit par :

$$\bar{V} (2, 1) = - v_1^f \quad (3-4)$$

L'évaluation du "volume libre" peut se faire de diverses manières suivant les hypothèses faites sur l'état liquide (30 p. 72). Il nous a semblé que le modèle d'EYRING et HIRSCHFELDER (31) qui admet des molécules se mouvant dans des cellules sphériques constituées par l'ensemble de leurs premières voisines, est celui qui représente avec la meilleure approximation l'image d'un liquide distendu au voisinage de son point critique. Par conséquent, le second membre de la relation (3-4) est donné par (30 p. 75) :

$$v_1^f = 5,5 \frac{R^3}{v_1^{*2} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{v_1^*}^3} \quad (3-5)$$

la dérivée $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{v_1^*}$ étant évaluée à partir de l'équation de REDLICH-KWONG avec les coefficients Ω_a et Ω_b relatifs au liquide considéré (Ch. I § C-2).

C-2. - Volumes molaires des phases liquides en équilibre

Le volume molaire partiel $\bar{V} (1,2)$ du méthane dissous dans le sulfure d'hydrogène est calculé par la corrélation (1-77) de LYCKMAN ;

celui du sulfure d'hydrogène $\bar{V}(2, 1)$ dans une phase riche en méthane par le couple de relations (3-4) et (3-5) que nous avons proposées. Par ailleurs, nous supposons que

$$\bar{V}(I, I) \simeq V_I^* \quad (3-6)$$

Ayant ainsi un mode de calcul des quatre volumes molaires partiels en présence, nous pouvons évaluer à l'aide des compositions expérimentales (29) des phases en équilibre les volumes molaires de celles-ci par l'équation

$$V_J = \sum_I x(I, J) \bar{V}(I, J) \quad (3-7)$$

L'accord entre les valeurs obtenues et celles données par l'expérience (32) est excellent ainsi que le démontre le tableau ci-dessous.

Isobare : 47,6 atm - Intervalle de démixion $[-90,6^\circ\text{C} \dots 77,8^\circ\text{C}]$				
t °C	V_1 calc.	V_1 exp.	V_2 calc.	V_2 exp.
-90	55,31	57,24	38,43	38,64
-84	64,95	63,97	38,73	38,81
-79	73,56	72,50	38,92	38,97

C-3. - Evaluation des intégrales de POYNTING

En supposant le sulfure d'hydrogène liquide incompressible dans le domaine de température considéré (§ B), la variation du volume molaire du méthane pur avec la pression obtenue par résolution de l'équation de REDLICH-KWONG nous a permis de déterminer la pression P_0 qui satisfait à la condition (3-2).

Nous avons d'autre part admis la relation

$$\frac{\partial \bar{V}(2,1)}{\partial P} = - \lambda_2 \frac{\partial V_1^*}{\partial P} \quad (3-8)$$

qui traduit que la compressibilité du soluté est imposée par celle du solvant, ceci étant d'autant plus valable que le soluté est dilué. Le paramètre λ_2 est obtenu en intégrant l'expression (3-8) entre la pression d'équilibre P et P_0 .

$$\lambda_2 = \frac{V_2^* - \bar{V}^{(P)}(2,1)}{V_1^{*(P)} - V_2^*} \quad (3-9)$$

Par raison de symétrie, on peut écrire la relation (3-8) sous la forme

$$\frac{\partial \bar{V}(1,2)}{\partial P} = \lambda_1 \frac{\partial V_2^*}{\partial P} \quad (3-10)$$

L'hypothèse énoncée ci-dessus étant .

$$\frac{\partial V_2^*}{\partial P} = 0 \quad (3-11)$$

il advient

$$\frac{\partial \bar{V}(1,2)}{\partial P} = 0 \quad (3-12)$$

Or, nous avons constaté que le volume molaire partiel $\bar{V}(1,2)$ du méthane dissous dans le sulfure d'hydrogène calculé par la corrélation (1-77) de LYCKMAN, est peu différent de celui de ce dernier, soit :

$$\bar{V}^{(P)}(1,2) \simeq V_2^* \quad (3-13)$$

ce qui avec l'hypothèse (3-11) justifie la relation (3-12).

L'égalité (3-13) peut être prévue à partir d'un raisonnement

purement physique. Il est possible en effet de concevoir que le volume molaire partiel d'un gaz dissous dans un solvant soit du même ordre de grandeur que celui de ce dernier dans la mesure où les tailles de leurs molécules diffèrent peu.

Nous pouvons maintenant écrire la relation (3-1) pour chacun des coefficients d'activité considérés.

En effet, compte tenu des expressions (3-3), (3-6) et (3-12), nous avons :

$$\begin{aligned}\gamma^{(P)}_{(1,1)} &= \gamma^{(P_0)}_{(1,1)} \\ \gamma^{(P)}_{(2,2)} &= \gamma^{(P_0)}_{(2,2)}\end{aligned}\tag{3-14}$$

$$\gamma^{(P)}_{(1,2)} = \gamma^{(P_0)}_{(1,2)} \exp \left(\frac{(P - P_0) \bar{V}^{(P)}_{(1,2)}}{RT} - \int_{P_0}^P \frac{V_1^*}{RT} dP \right)\tag{3-15}$$

$$\gamma^{(P)}_{(2,1)} = \gamma^{(P_0)}_{(2,1)} \exp \left(\int_{P_0}^P \frac{\bar{V}_{(2,1)}}{RT} dP - \frac{(P - P_0) V_2^*}{RT} \right)\tag{3-16}$$

les relations (3-8) et (3-9) nous permettant de calculer la fonction

$$\bar{V}_{(2,1)} = f(P)\tag{3-17}$$

D. - COEFFICIENTS D'ACTIVITE DANS LES PHASES COMPRIMEES

D-1. - Paramètres nécessaires au calcul des termes $\gamma^{(P_o)}(I, J)$

Nous avons vu au paragraphe B que les coefficients d'activité $\gamma_i^{(P_o)}$ seront calculés à partir des équations (1-45) que nous récrivons pour chacune des phases en présence :

- Phase L_1

$$\begin{aligned} \gamma^{(P_o)}(1,1) &= \left[\frac{\beta_1 + x(1,1) - x(2,1)}{(\beta_1 + 1) x(1,1)} \right]^{\frac{s}{2}} \\ \gamma^{(P_o)}(2,1) &= \left[\frac{\beta_1 - x(1,1) + x(2,1)}{(\beta_1 + 1) x(2,1)} \right]^{\frac{s}{2}} \end{aligned} \quad (3-18)$$

avec

$$\beta_1 = \sqrt{1 - 4(1 - \eta^2) x(1,1) x(2,1)} \quad (3-19)$$

- Phase L_2

$$\begin{aligned} \gamma^{(P_o)}(1,2) &= \left[\frac{\beta_2 + x(1,2) - x(2,2)}{(\beta_2 + 1) x(1,2)} \right]^{\frac{s}{2}} \\ \gamma^{(P_o)}(2,2) &= \left[\frac{\beta_2 - x(1,2) + x(2,2)}{(\beta_2 + 1) x(2,2)} \right]^{\frac{s}{2}} \end{aligned} \quad (3-20)$$

avec

$$\beta_2 = \sqrt{1 - 4(1 - \eta^2) x(1,2) x(2,2)} \quad (3-21)$$

Les deux seuls paramètres apparaissant dans l'ensemble de ces expressions sont : la constante d'équilibre η de la distribution quasi-chimique supposée et le nombre de coordination s du liquide comprimé.

D-2. - Détermination du degré de coordination du liquide comprimé

L'étude aux rayons X de la structure du méthane liquide (33) a permis d'en déterminer le nombre de coordination s dans un intervalle de température allant du point triple au point critique (s varie entre 11,4 à 96 °K et 7,2 à 186 °K).

REID et SHERWOOD (34 p. 97) présentent la relation

$$\rho_L = 2 \rho_C + \frac{T_C - T}{T_C - T_B} (\rho_{LB} - 2 \rho_C) - \rho_V \quad (3-22)$$

qui donne la densité ρ_L d'un liquide saturé en fonction de la température T .

Nous pouvons récrire l'équation (3-22) en l'appliquant au méthane liquide saturé considéré à une température assez basse ($\rho_V \simeq 0$) sous la forme.

$$\rho_L = 0,3240 + 0,0013 (190,7 - T) \quad (3-23)$$

Le méthane comprimé à la pression P_0 au voisinage de sa température critique a un volume molaire donné par

$$V_1^* \simeq V_2^* \quad (3-24)$$

A partir des relations (3-23) et (3-24) nous pouvons définir une température T_0 à laquelle le méthane saturé aurait le même volume molaire que celui qui est comprimé. Le nombre de coordination s des molécules dans les phases considérées sera donc

$$s = s(T_0) \quad (3-25)$$

D-3. - Evaluation de l'énergie moléculaire de mélange à partir de grandeurs macroscopiques

La constante d'équilibre η de la distribution quasi-chimique supposée étant obtenue à partir de la relation (1-43), il est nécessaire de pouvoir évaluer l'énergie moléculaire de mélange définie par l'expression (1-41).

L'énergie d'interaction entre une paire (i-j) de molécules étant (Ch. I § B-3)

$$U_{ij} = \frac{w_{ij}}{s} \quad (3-26)$$

l'énergie potentielle par mole est donc :

$$E_{ij} = - \frac{N_A}{2} w_{ij} \quad (3-27)$$

En reportant cette égalité dans (1-41) on obtient

$$\frac{w}{kT} = \frac{1}{RT} (E_{11} + E_{22} - 2 E_{12}) \quad (3-28)$$

Les énergies potentielles E_{ii} des corps purs ne sont autres que les énergies de cohésion E_i^C données par la relation (1-39). L'équation (3-28) peut donc se mettre sous la forme

$$\frac{w}{kT} = \frac{1}{RT} (E_1^C + E_2^C - 2 E_{12}^C) \quad (3-29)$$

Le raisonnement que nous avons fait précédemment (Ch. II § A-2) permet d'exprimer le terme E_{12}^C .

$$E_{12}^C = \sqrt{E_1^{C\ell} E_2^{C\ell}} + E_{12}^{es} \quad (3-30)$$

D-4. - Détermination du paramètre η

Des équations (1-43) et (3-29) on tire :

$$\eta = \exp. \left[\frac{1}{RT} (E_1^C + E_2^C - 2 E_{12}^C) \right] \quad (3-31)$$

L'expression (2-2) appliquée aux deux corps considérés donne

$$E_1^C = E_1^{Cl} \quad (3-32)$$

$$E_2^C = E_2^{Cl} + E_2^{Cd} \quad (3-33)$$

Le sulfure d'hydrogène liquide étant pratiquement incompressible dans l'intervalle de température considéré, son énergie de cohésion E_2^C qui est fonction des distances entre les molécules est donc indépendante de la pression, et a la valeur calculée pour le liquide saturé par la relation (1-39) :

$$E_2^C = \mathcal{L}_2 - RT \quad (3-34)$$

Sa fraction due aux interactions polaires est obtenue par notre formule (2-30) :

$$E_2^{Cd} = \frac{16\ 638}{T V_2^{*2}} 10^4 \quad (3-35)$$

La chaleur de vaporisation $\mathcal{L}_2$ et le volume molaire V_2^* du sulfure d'hydrogène liquide ont été déterminés à partir de la compilation des données expérimentales faite par WEST (35).

L'énergie de cohésion E_1^C du méthane comprimé a été tiré des tables présentées par HOUGEN (22 p. 613) sur la base de corrélations généralisées qui sont des fonctions du facteur de compressibilité critique z_c , de la

température et de la pression réduites.

Compte tenu de la faible polarisabilité du méthane (27), nous admettons que l'énergie d'interaction entre les dipôles du sulfure d'hydrogène et ceux qu'ils induisent dans les molécules de méthane est négligeable, soit :

$$E_{12}^{es} \approx 0 \quad (3-36)$$

Par conséquent, l'équation (3-30) devient dans le cas présent

$$E_{12}^C = \sqrt{E_1^C (E_2^C - E_2^{Cd})} \quad (3-37)$$

E. - COURBE DE DEMIXION

E-1. - Calcul de la composition des phases en équilibre

En reportant les valeurs des paramètres s et η tirées des équations (3-25) et (3-31) dans les expressions (3-18) à (3-21), nous obtenons des relations donnant la dépendance des coefficients d'activité définis à haute pression, avec la composition. En ramenant ceux-ci à la pression d'équilibre grâce aux équations (3-14) à (3-16), nous avons déterminé les compositions des phases en équilibre en cherchant par un processus itératif celles qui vérifient les systèmes (1-91) et (1-92) que nous récrivons .

$$\begin{aligned} \gamma^{(P)}(1,1) \cdot x(1,1) &= \gamma^{(P)}(1,2) \cdot x(1,2) \\ \gamma^{(P)}(2,1) \cdot x(2,1) &= \gamma^{(P)}(2,2) \cdot x(2,2) \\ x(1,1) + x(2,1) &= 1 \\ x(1,2) + x(2,2) &= 1 \end{aligned} \tag{3-38}$$

E-2. - Résultats

Hormis l'énergie de cohésion polaire du sulfure d'hydrogène que nous avons déterminée à partir de données expérimentales relatives aux systèmes ($C_3H_8 + H_2S$) et ($C_4H_{10} + H_2S$), nous n'avons utilisé dans ce calcul que des propriétés relatives aux deux corps purs : méthane et sulfure d'hydrogène.

L'accord entre les diagrammes de solubilité calculé et expérimental est bon, ainsi que l'illustre la Figure 4.

NOMENCLATURE DU CHAPITRE III

PARAGRAPHE B

$\gamma_i^{(P)}$	Coefficient d'activité rapporté à la pression P
V_i^*	Volume molaire du liquide pur
$\bar{V}(I, J)$	Volume molaire partiel du corps I dans la phase liquide J
R	Constante des gaz parfaits
T	Température

PARAGRAPHE C

$\bar{V}(I, J)$	Volume molaire partiel du corps I dans la phase liquide J
V_i^f	Volume libre du liquide pur
R	Constante des gaz parfaits
V_i^*	Volume molaire du liquide pur
Ω_a et Ω_b	Constantes de REDLICH-KWONG caractéristiques d'une vapeur ou d'un liquide purs
$x(I, J)$	Fraction molaire du corps I dans la phase liquide J
V_J	Volume molaire de la phase liquide J
λ_1 et λ_2	Paramètres de proportionnalité
$\gamma^{(P)}(I, J)$	Coefficient d'activité du corps I dans la phase J à la pression P
P	Pression d'équilibre

PARAGRAPHE D

$\gamma^{(P_o)}(I, J)$	Coefficient d'activité du corps I dans la phase J à la pression P_o
------------------------	---

$x(I, J)$	Fraction molaire du corps I dans la phase liquide J
s	Nombre de coordination du liquide
η	Constante d'équilibre de la distribution quasi-chimique
β_i	Paramètre de calcul relatif à la phase i
ρ	Densité
T	Température
V_i^*	Volume molaire du liquide pur
U_{ij}	Energie d'interaction moléculaire
E_{ij}	Energie potentielle molaire
N_A	Nombre d'AVOGADRO
k	Constante de BOLTZMAN
R	Constante des gaz parfaits
w	Energie moléculaire de mélange
E_i^C	Energie molaire de cohésion
E_{12}^C	Energie molaire de cohésion entre les molécules "1" et "2"
φ_i	Chaleur latente de vaporisation

Indices

L	Liquide saturé
C	Grandeur critique
V	Vapeur saturée
B	Point normal d'ébullition
LB	Liquide à son point normal d'ébullition

Exposants

ℓ	Terme de contribution des forces de LONDON
d	Terme de contribution des interactions dipolaires
es	Terme de contribution des forces électrostatiques

PARAGRAPHE E

$\gamma^{(P)}(I, J)$	Coefficient d'activité du corps I dans la phase liquide J à la pression d'équilibre P
x (I, J)	Fraction molaire du corps I dans la phase liquide J

CHAPITRE IV - REPRESENTATION DES EQUILIBRES LIQUIDE-VAPEUR

DES SYSTEMES BINAIRES CONTENANT UN CORPS NON CONDENSABLE

A. - COEFFICIENTS D'ACTIVITE DES CONSTITUANTS DE LA PHASE LIQUIDE

A-1. - Position du problème

La différentiation de l'expression (1-3) qui lie l'énergie libre d'un mélange aux potentiels chimiques des divers constituants, compte tenu de la définition (1-2) de ceux-ci, permet d'obtenir la relation de GIBBS-DUHEM

$$\sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad \text{à} \quad T \text{ et } P \text{ constants} \quad (4-1)$$

La relation (1-11) et la définition (1-18) conduisent à l'équation

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \gamma_i x_i \quad (4-2)$$

La combinaison des deux expressions ci-dessus permet d'aboutir à la forme suivante de la relation de GIBBS-DUHEM

$$\sum_i x_i d \ln \gamma_i = 0 \quad \text{à} \quad T \text{ et } P \text{ constants} \quad (4-3)$$

Par conséquent, toute expression donnant la dépendance des coefficients d'activité avec la concentration doit obéir à cette relation

Le but de l'étude entreprise est précisément d'obtenir dans le cas des systèmes énoncés des coefficients d'activité ramenés à des conditions isothermes et isobares, telles qu'il soit possible de représenter leur variation en fonction de la composition par des relations simples (celles de VAN LAAR par exemple), qui soient des formes intégrées de celle de GIBBS-DUHEM.

A-2. - Coefficients d'activité à pression de référence nulle en convention asymétrique

Reprenant le choix fait par PRAUSNITZ (Ch. I § E-3) pour l'étude des équilibres liquide-vapeur des systèmes binaires contenant un corps non condensable, CHUEH (10) utilise des états de référence différents pour les deux constituants en présence

- Pour le liquide normal "1" : le liquide pur à la température T de l'équilibre et sous une pression nulle.
- Pour le non condensable "2" : l'état d'infinie dilution dans le mélange à la température T et sous une pression nulle.

Par conséquent, il tire les coefficients d'activité à la pression d'équilibre d'équations analogues à (1-87) et (1-88), et les ramène à la pression de référence : zéro, par la relation (1-81), ce qui donne

$$\gamma_1^{(0)} = \frac{f_1^L}{x_1 f_1^{(0)}} \exp. \left(\int_P^0 \frac{\bar{V}_1}{RT} dP \right) \quad (4-4)$$

$$\gamma_2^{(0)} = \frac{f_2^L}{x_2 H_{2,1}^{(0)}} \exp. \left(\int_P^0 \frac{\bar{V}_2}{RT} dP \right) \quad (4-5)$$

Suivant l'équation d'équilibre (1-78) et l'expression (1-79) de la fugacité molaire partielle en phase vapeur, on a

$$f_i^L = y_i \phi_i P \quad (4-6)$$

En reportant cette égalité dans les relations (4-4) et (4-5), et en admettant que les volumes molaires partiels sont indépendants de la pression dans l'intervalle considéré dans les intégrales de POYNTING,

CHUEH aboutit à

$$\gamma_1^{(0)} = \frac{y_1 \phi_1 P}{x_1 f_1^{(0)}} \exp. \left(- \frac{P \bar{V}_1}{RT} \right) \quad (4-7)$$

$$\gamma_2^{(0)} = \frac{y_2 \phi_2 P}{x_2 H_{2,1}^{(0)}} \exp. \left(- \frac{P \bar{V}_2}{RT} \right) \quad (4-8)$$

avec

$$H_{2,1}^{(0)} = H_{2,1}^{(P_{s1})} \exp. \left(- \frac{\bar{V}_{2,1}^{\infty} P_{s1}}{RT} \right) \quad (4-9)$$

$H_{2,1}^{(P_{s1})}$ étant obtenu empiriquement suivant la définition (1-86) en prenant la limite pour $x_2 = 0$ de la fonction

$$\frac{y_2 \phi_2 P}{x_2} = f(x_2) \quad (4-10)$$

On tire des équations (4-7) et (4-8) les propriétés suivantes qui caractérisent la "convention asymétrique"

$$\begin{aligned} \gamma_1^{(0)} &\longrightarrow 1 && \text{quand} && x_1 &\longrightarrow 1 \\ \gamma_2^{(0)} &\longrightarrow 1 && \text{quand} && x_2 &\longrightarrow 0 \end{aligned} \quad (4-11)$$

Il en résulte que l'énergie libre d'excès

$$\frac{G^E}{RT} = -x_1 \ln \gamma_1^{(0)} - x_2 \ln \gamma_2^{(0)} \quad (4-12)$$

tend vers zéro seulement pour la limite $x_2 = 0$.

A-3. - Modèle "dilaté" de VAN LAAR

Reprenant le développement de WOHL (Ch. I § B-6), CHUEH exprime l'énergie libre d'excès par l'expression suivante qui satisfait à la propriété ci-dessus .

$$\frac{G^E}{RT} = - \alpha_{22,1} z_2^2 (q_1 x_1 + q_2 x_2) \quad (4-13)$$

Dans cette expression, $\alpha_{22,1}$ représente une constante d'auto-interaction des molécules "2" en présence des molécules "1" ; z_2 étant leur fraction volumétrique effective définie par la relation (1-48).

Il suppose par ailleurs que les volumes molaires effectifs sont des fonctions de la concentration mais que leur rapport ne l'est point

$$q_1 = v_{c_1} (1 + z_2^2 \eta_{2,1}) \quad (4-14)$$

$$q_2 = v_{c_2} (1 + z_2^2 \eta_{2,1}) \quad (4-15)$$

Il fait ainsi apparaître une constante empirique $\eta_{2,1}$ qu'il appelle : "constante de dilatation", et dont l'utilité est de caractériser l'influence du non-condensable sur le volume du mélange liquide.

En posant

$$A = \alpha_{22,1} v_{c_1} \quad (4-16)$$

$$B = 3 \eta_{2,1} \alpha_{22,1} v_{c_1} \quad (4-17)$$

et en appliquant les équations (1-33) à la relation (4-13), il aboutit aux expressions suivantes pour les coefficients d'activité

$$\ln \gamma_1^{(0)} = A z_2^2 + B z_2^4 \quad (4-18)$$

$$\ln \gamma_2^{(0)} = A \frac{V_{c2}}{V_{c1}} (z_2^2 - 2 z_2) + \frac{V_{c2}}{V_{c1}} (z_2^4 - \frac{4}{3} z_2^3) \quad (4-19)$$

CHUEH désigne ces deux équations par : "Dilated VAN LAAR Equations".

A-4. - Coefficients d'activité à pression de référence infinie et en convention symétrique

Pour éviter l'utilisation d'une grandeur définie empiriquement telle que le coefficient de HENRY, nous avons préféré choisir des états de référence identiques pour les deux constituants des systèmes considérés le fluide pur (liquide "1" ou hypercritique "2") à la température T de l'équilibre, soumis à une pression infinie.

Le choix de la pression infinie a été fait dans le but d'avoir en présence des phases condensées telles qu'il n'existe plus d'influence volumétrique du non-condensable sur la solution. Ceci nous permet de ne point avoir recours à un paramètre empirique caractérisant cette influence, tel que la constante de dilatation $\eta_{2,1}$ introduite par CHUEH. Il n'est pas nécessaire d'autre part d'extrapoler les propriétés d'une phase liquide au-dessous de sa pression d'équilibre, comme c'est le cas avec une pression de référence nulle.

Par suite du choix énoncé, les coefficients d'activité seront tirés de la relation (1-82) dans laquelle on aura remplacé le premier

membre par son expression (4-6), ce qui donne .

$$\gamma_i^{(P\infty)} = \frac{y_i \phi_i P}{x_i f_i^{\circ(P\infty)}} \exp. \left(\int_P^{\infty} \frac{\bar{V}_i}{RT} dP \right) \quad (4-20)$$

Dans cette équation, la fugacité $f_i^{\circ(P\infty)}$ ainsi que l'exponentielle tendent vers l'infini, mais il est possible de lever cette indétermination en utilisant une pression intermédiaire arbitraire P_R choisie dans l'intervalle allant de la pression d'équilibre P à l'infini :

$$\gamma_i^{(P\infty)} = \frac{y_i \phi_i P}{x_i f_i^{\circ(P_R)}} \frac{\exp. \left(\int_P^{P_R} \frac{\bar{V}_i}{RT} dP \right)}{\exp. \left(\int_{P_R}^{\infty} \frac{\bar{V}_i^* - \bar{V}_i}{RT} dP \right)} \quad (4-21)$$

B. - CALCUL ET REPRESENTATION DES COEFFICIENTS D'ACTIVITE A PRESSION DE

REFERENCE INFINIE

B-1. - Détermination de la fugacité de référence $f_i^{\circ}(\text{PR})$ par l'équation d'état de REDLICH-KWONG

La fugacité du liquide pur i à la pression PR est reliée à celle du liquide saturé par .

$$f_i^{\circ}(\text{PR}) = \phi_{s_i} P_{s_i} \exp. \left(\int_{P_{s_i}}^{\text{PR}} \frac{V_i^*}{RT} dP \right) \quad (4-22)$$

L'expression (1-65) nous permet de calculer le coefficient de fugacité ϕ_{s_i} de la vapeur saturée à partir de l'équation de REDLICH-KWONG utilisée avec les constantes Ω_a et Ω_b relatives au gaz. En prenant celles du liquide, son intégration nous donne le terme de POYNTING :

$$\begin{aligned} \int_{P_{s_i}}^{\text{PR}} \frac{V_i^*}{RT} dP &= \frac{\text{PR} \cdot V_i^*(\text{PR}) - P_{s_i}(\text{RK}) \cdot V_i^*(P_{s_i})}{RT} \\ &\quad - \left[\ln(V_i^* - b_i) \right]_{P_{s_i}}^{\text{PR}} + \frac{a_i}{b_i RT^{1,5}} \left[\ln \frac{V_i^*}{V_i^* + b_i} \right]_{P_{s_i}}^{\text{PR}} \end{aligned} \quad (4-23)$$

Il faut noter que :

- Le volume du liquide saturé $V_i^*(P_{s_i})$ est obtenu par la corrélation (1-71) de LYCKMAN, qui donne des résultats plus exacts que l'équation de REDLICH-KWONG, pourtant utilisée avec les constantes Ω_a et Ω_b

relatives au liquide considéré.

- Le terme P_{s_i} (RK) représente la tension de vapeur calculée à l'aide de cette dernière à partir de V_i^* (P_{s_i}), par souci de cohérence interne dans la relation (4-23).

- Le volume du liquide comprimé V_i^* (PR) est obtenu par résolution de l'équation de REDLICH-KWONG.

Nous avons corrélé la fugacité de référence ainsi déterminée en fonction de la température réduite suivant l'expression :

$$\ln \frac{f_i^{o(PR)}}{P_{c_i}} = \frac{A_i}{T_{r_i}^2} + \frac{B_i}{T_{r_i}} + C_i \quad (4-24)$$

et l'on trouvera en annexe un programme "FUGREF" calculant les constantes A_i , B_i et C_i pour un corps donné à partir de sa courbe de tension de vapeur.

B-2. - Evaluation des intégrales de POYNTING

Le volume molaire partiel étant donné par l'expression (1-70) qui est explicite en V (volume du mélange liquide), nous avons opéré le changement de variable suivant :

$$\int_P^{PR} \frac{\bar{V}_i}{RT} dP = \int_{V(P)}^{V(PR)} \frac{\bar{V}_i}{RT} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T, n_j} dV \quad (4-25)$$

Compte tenu de l'équation (1-69), nous écrivons cette relation

$$\int_P^{PR} \frac{\bar{V}_i}{RT} dP = \int_{V(P)}^{V(PR)} - \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j (j \neq i)} dV \quad (4-26)$$

ce qui conduit au résultat .

$$\int_P^{PR} \frac{\bar{V}_i}{RT} dP = b_i \left[\frac{1}{V-b} \right]_{V(P)}^{V(PR)} - \left[\text{Ln } (V-b) \right]_{V(P)}^{V(PR)} - \frac{ab_i}{RT^{1,5} b} \left[\frac{1}{V+b} \right]_{V(P)}^{V(PR)} + \frac{1}{RT^{1,5} b} \left(2 \sum_k x_k a_{ik} - \frac{ab_i}{b} \right) \left[\text{Ln } \left(\frac{V}{V+b} \right) \right]_{V(P)}^{V(PR)} \quad (4-27)$$

A partir des expressions (4-23) et (4-27), et des conditions aux limites suivantes apparaissant dans l'équation de REDLICH-KWONG (1-53)

- Corps purs

$$V_i^* \longrightarrow b_i \quad \text{quand} \quad P \longrightarrow \infty$$

- Solutions

$$V \longrightarrow b \quad \text{quand} \quad P \longrightarrow \infty$$

nous avons obtenu

$$\int_{PR}^{\infty} \frac{V_i^* - \bar{V}_i}{RT} dP = \frac{1}{RT^{1,5} b} \left(2 \sum_k x_k a_{ik} - \frac{ab_i}{b} \right) \text{Ln} \left[\frac{2 V(PR)}{V(PR)+b} \right] + \text{Ln} \left[\frac{V_i^*(PR)}{V_i^*(PR) - b_i} \right] + \frac{b_i}{V(PR)-b} - \frac{a_i}{b_i RT^{1,5}} \text{Ln} \frac{2 V_i^*(PR)}{V_i^*(PR)+b_i} - \frac{ab_i}{RT^{1,5} b} \left[\frac{1}{V(PR)+b} \right] - \text{Ln} \left[\frac{V(PR)-b}{V(PR)-b} \right] - \frac{PR \cdot V_i^*(PR)}{RT} \quad (4-28)$$

B-3. - Représentation des coefficients d'activité à pression de référence infinie

Ayant fixé arbitrairement la valeur de la pression intermédiaire PR à 1000 atmosphères, nous avons calculé les fugacités de références selon la méthode exposée ci-dessus (§ B-1).

Le mode d'utilisation de l'équation de REDLICH-KWONG pour le calcul des coefficients de fugacité en phase vapeur ϕ_i et des intégrales de POYNING (4-27) et (4-28) a été présenté précédemment (Ch. I § C-2, D-1 et D-2).

Par conséquent, les données d'équilibre expérimentales (T, P, x_i, y_i) nous ont permis d'obtenir de l'expression (4-21) les valeurs des coefficients d'activité à pression de référence infinie $\gamma_i^{(P\infty)}$, à partir desquelles nous avons déterminé les constantes A et B des équations de VAN LAAR (1-52) avec l'hypothèse que les volumes molaires effectifs ne sont autres que les volumes critiques :

$$\frac{A}{B} = \frac{q_1}{q_2} = \frac{V_{c1}}{V_{c2}} \quad (4-29)$$

Toutes les phases de ce calcul seront retrouvées dans le programme "VANLAR" donné en annexe.

C. - RESULTATS ET CONCLUSIONS

C-1. - Validité de la méthode adoptée

En vue de s'assurer de la validité du choix fait pour représenter les coefficients d'activité, nous avons utilisé les données suivantes .

- expérimentales : T, x_i
- calculées : A et B

pour le calcul de la pression d'équilibre P et de la composition de la phase vapeur y_i . On trouvera les éléments de cette restitution dans le programme "EQUILI" donné en annexe.

C-2. - Comparaison des deux modes de représentation des coefficients d'activité présentés

Sur les Figures 5 à 11, nous avons représenté les diagrammes d'équilibre ($y_2 - x_2$) de cinq systèmes binaires calculés suivant la méthode exposée au paragraphe précédent et celle proposée par CHUEH. Nous constatons que ces deux modes de calcul conduisent à des courbes qui se placent sensiblement de la même manière par rapport aux points expérimentaux.

Il faut cependant noter que l'utilisation de la méthode que nous préconisons ne nécessite la détermination empirique que d'une seule constante (l'une des constantes de VAN LAAR : A ou B), tandis que celle de CHUEH en exige trois : le coefficient de HENRY du non-condensable et les deux constantes A et B de "Dilated VAN LAAR Equations".

Pour les cinq systèmes présentés ici, nous avons pris pour fugacité de référence du non condensable $f_2^{(1000)}$ celle extrapolée à partir de la courbe calculée pour le liquide saturé en deça de sa température critique. En utilisant celle-ci comme paramètre à tirer des données expérimentales d'équilibres binaires, la méthode exposée ci-dessus a été appliquée à 22 systèmes contenant des hydrocarbures à partir du méthane, de l'anhydride carbonique et du sulfure d'hydrogène (36). Une comparaison des résultats avec ceux obtenus par la méthode de CHUEH montre qu'ils sont

équivalents.

Nous pouvons donc conclure que le choix d'une pression de référence infinie, choix qui n'a jamais été essayé à notre connaissance, permet d'éviter le recours à la constante de dilatation η_{21} introduite par CHUEH, et de conserver la convention symétrique de définition des coefficients d'activité.

NOMENCLATURE DU CHAPITRE IV

PARAGRAPHE A

n_i	Nombre de moles
μ_i	Potentiel chimique
μ_i°	Potentiel chimique standard
T	Température
P	Pression
R	Constante des gaz parfaits
$\gamma_i^{(P)}$	Coefficient d'activité rapporté à la pression P
x_i	Fraction molaire en phase liquide
f_i^L	Fugacité en phase liquide
$f_i^{\circ(P)}$	Fugacité du liquide pur à la pression P
$\bar{V}_i$	Volume molaire partiel en phase liquide
P	Pression d'équilibre
$H_{2,1}^{(P)}$	Coefficient de HENRY sous la pression P
P_{s_i}	Tension de vapeur
y_i	Fraction molaire en phase gazeuse
ϕ_i	Coefficient de fugacité en phase gazeuse
$\bar{V}_{2,1}^\omega$	Volume molaire partiel de "2" infiniment dilué dans le liquide "1"
G^E	Energie libre d'excès
q_i	Volume molaire effectif
z_i	Fraction volumétrique effective
V_{c_i}	Volume critique

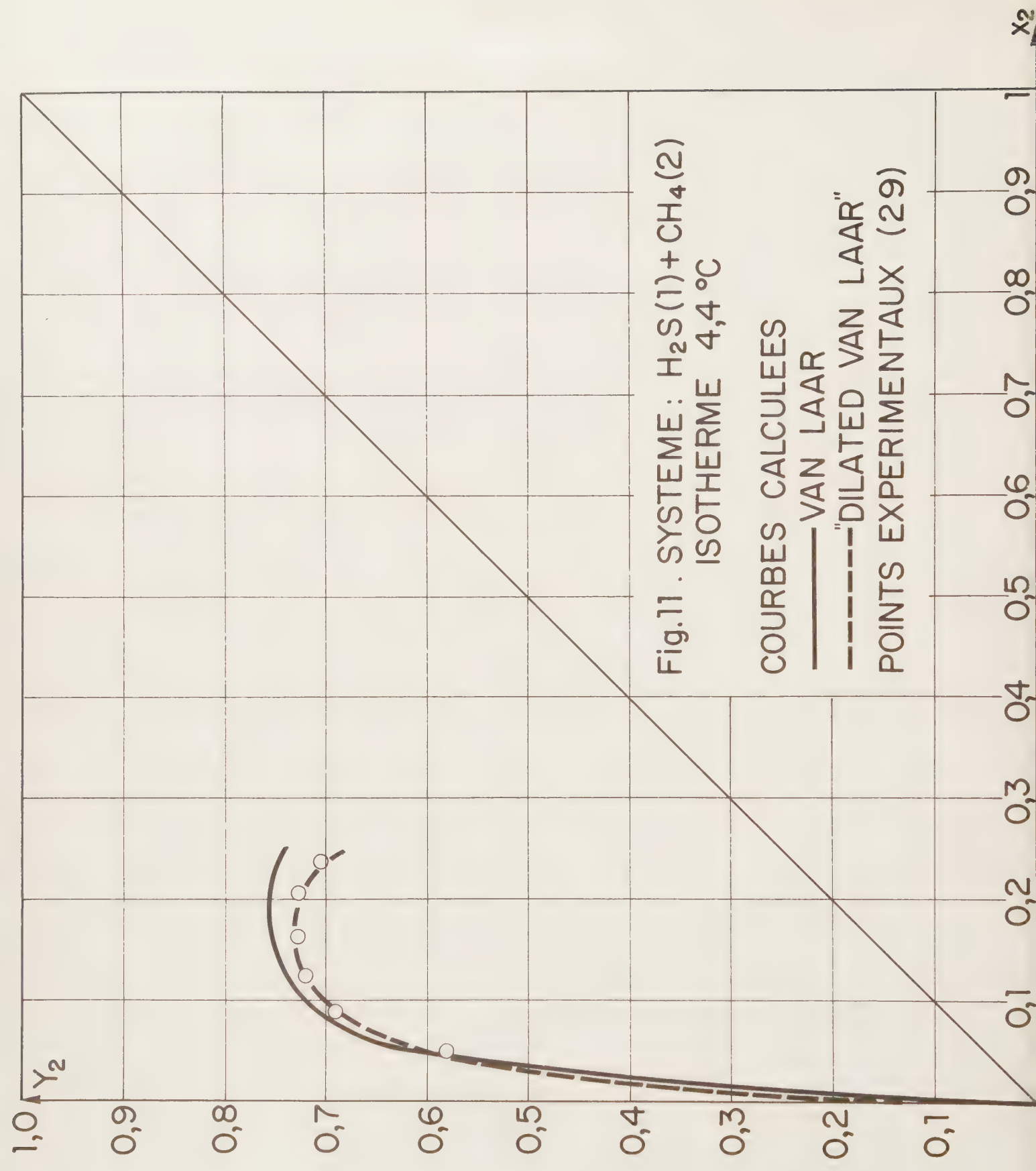
$\eta_{2,1}$	Constante de dilatation
P_{∞}	Pression de référence infinie

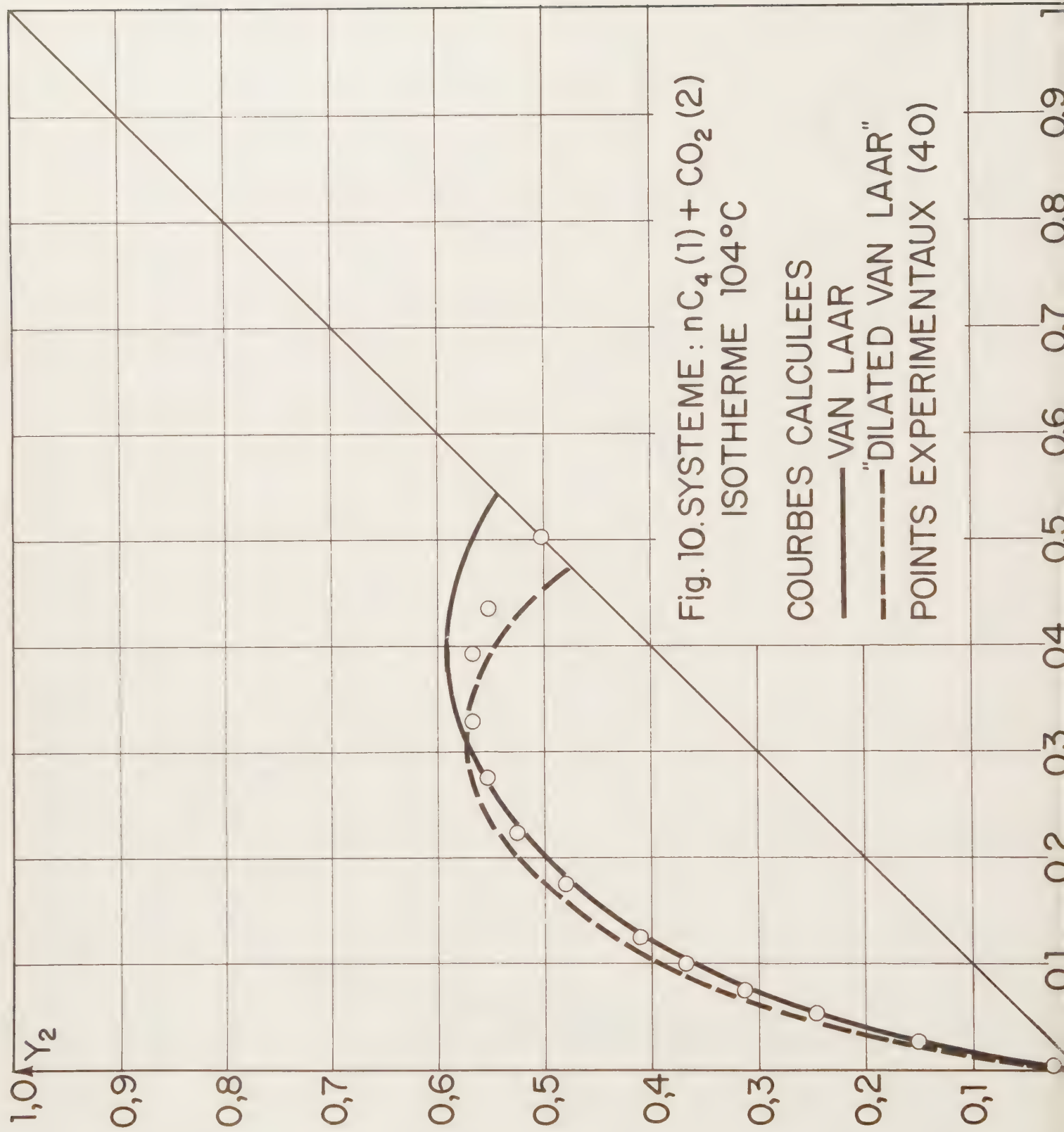
PARAGRAPHE B

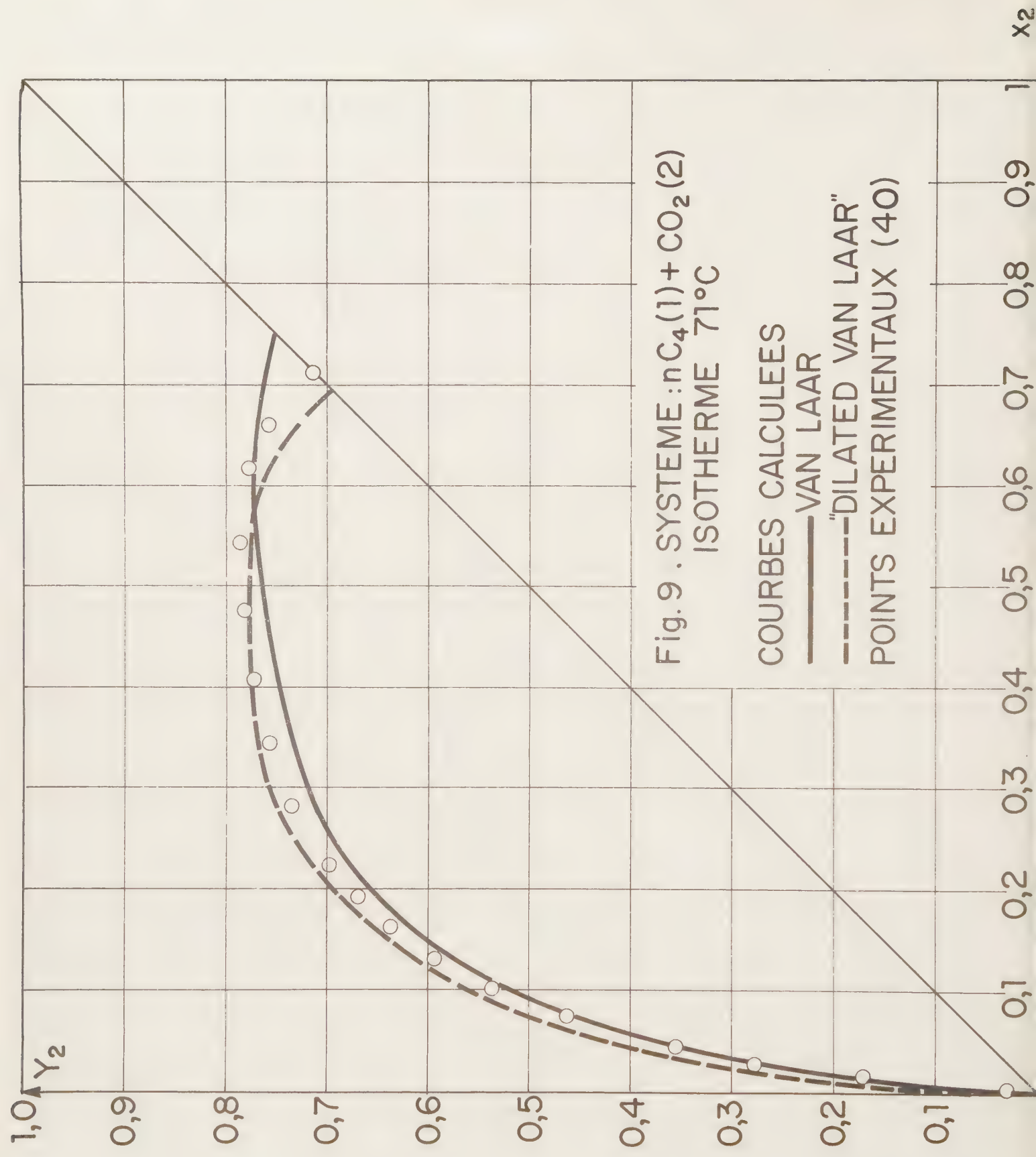
$f_i^o(PR)$	Fugacité du liquide pur à la pression PR
f_i	
PR	Pression arbitraire dans l'intervalle $[P. \text{ d'équilibre}, P_{\infty}]$
ϕ_{s_i}	Coefficient de fugacité de la vapeur saturée pure
P_{s_i}	Tension de vapeur
V_i^*	Volume du liquide pur
V_i	
R	Constante des gaz parfaits
T	Température
Ω_a et Ω_b	Constantes de REDLICH-KWONG caractéristiques d'une vapeur ou d'un liquide purs
a_i et b_i	Paramètres de l'équation de REDLICH-KWONG pour les corps purs
P_{c_i}	Pression critique
T_{r_i}	Température réduite
$\bar{V}_i$	Volume molaire partiel en phase liquide
V	Volume molaire du mélange liquide
a et b	Paramètres de l'équation de REDLICH-KWONG pour la solution
x_i	Fraction molaire en phase liquide
q_i	Volume molaire effectif
V_{c_i}	Volume critique
A et B	Constantes de VAN LAAR

PARAGRAPHE C

T	Température d'équilibre
P	Pression d'équilibre
x_i	Fraction molaire en phase liquide
y_i	Fraction molaire en phase gazeuse
A et B	Constantes de VAN LAAR
$f_i^{\circ}(1000)$	Fugacité du corps pur sous 1000 atm.







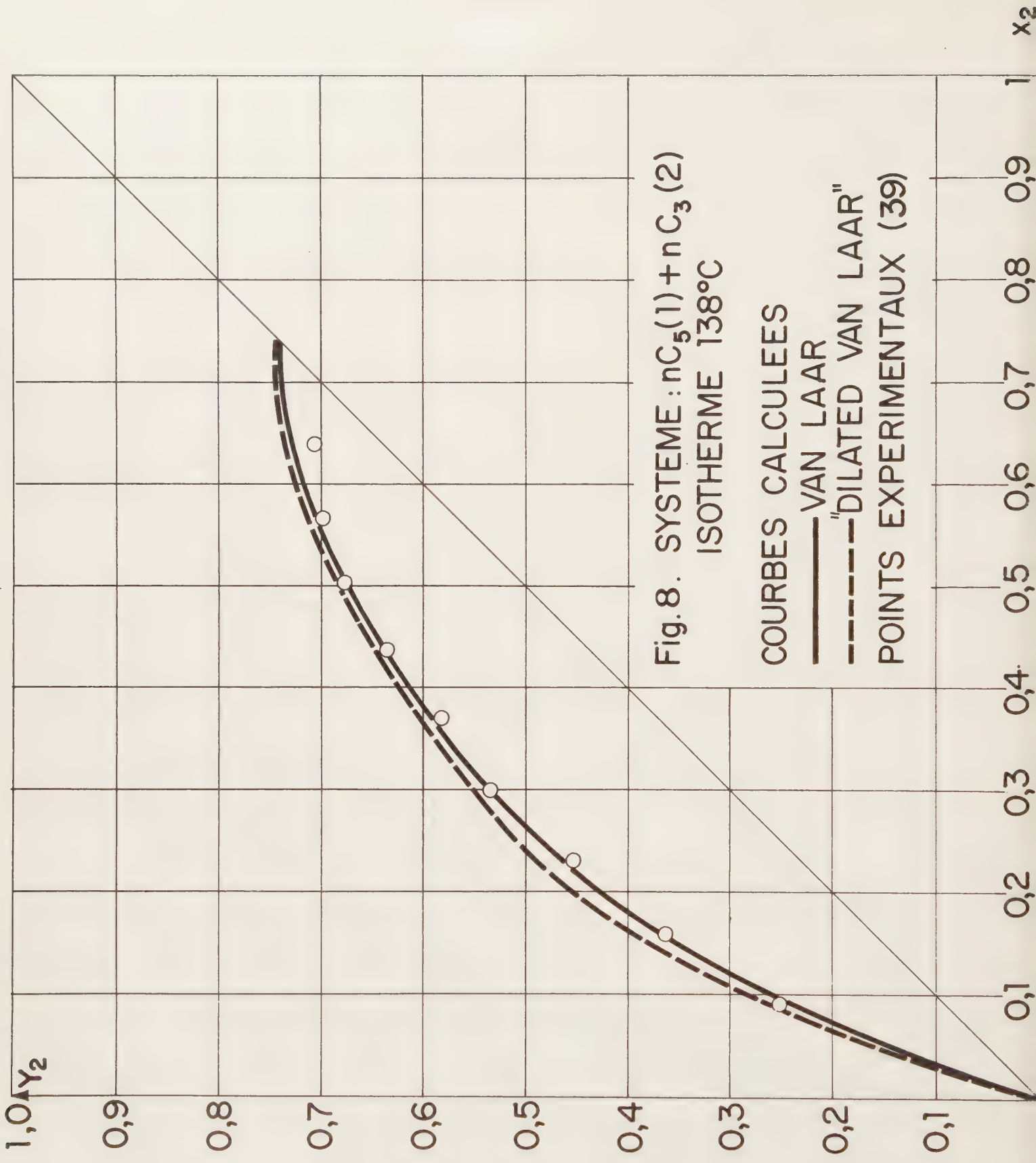


Fig.8. SYSTEME : $nC_5(1) + nC_3(2)$
ISOTHERME 138°C

COURBES CALCULEES

— VAN LAAR

- - - "DILATED VAN LAAR"

POINTS EXPERIMENTAUX (39)

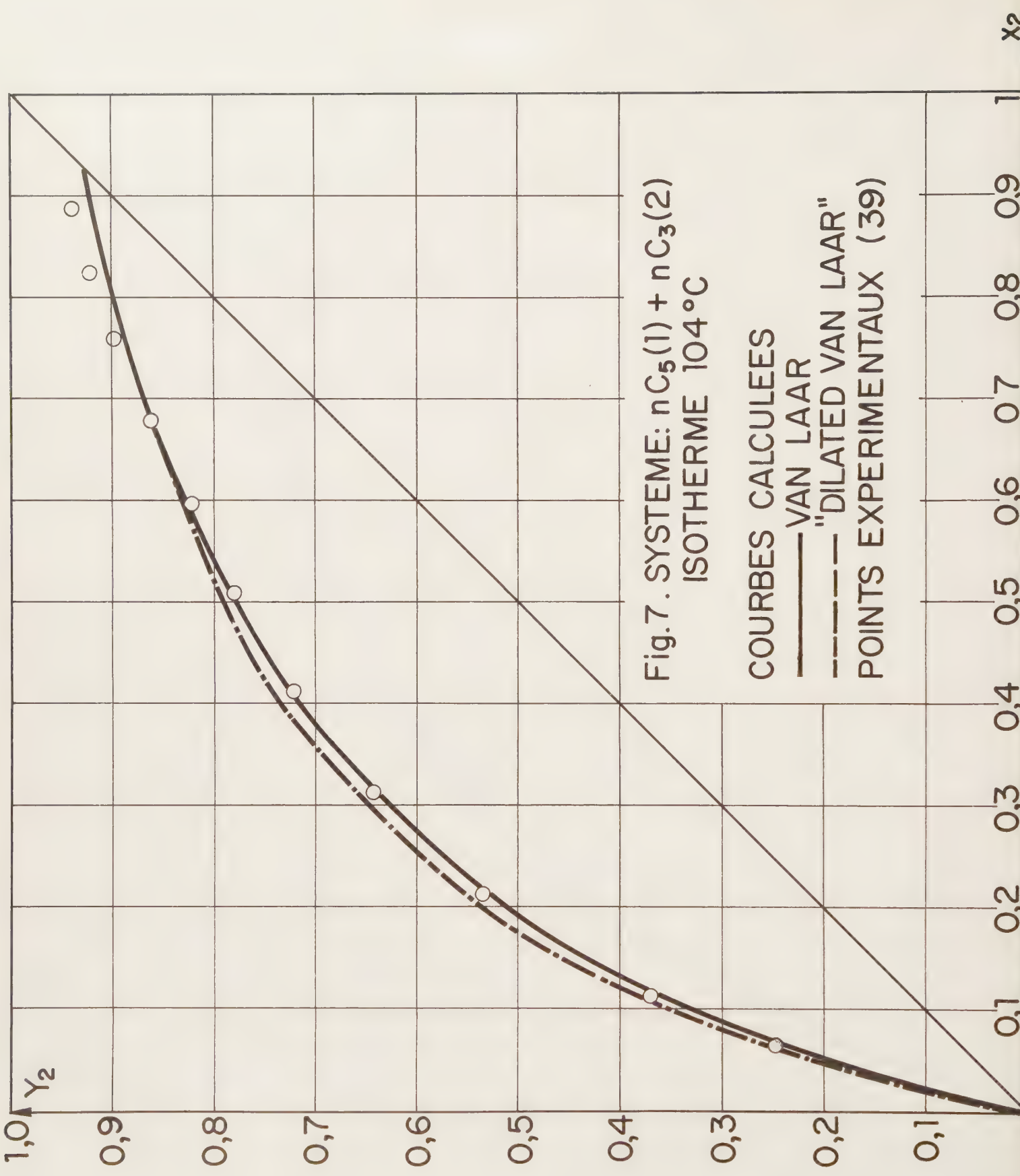
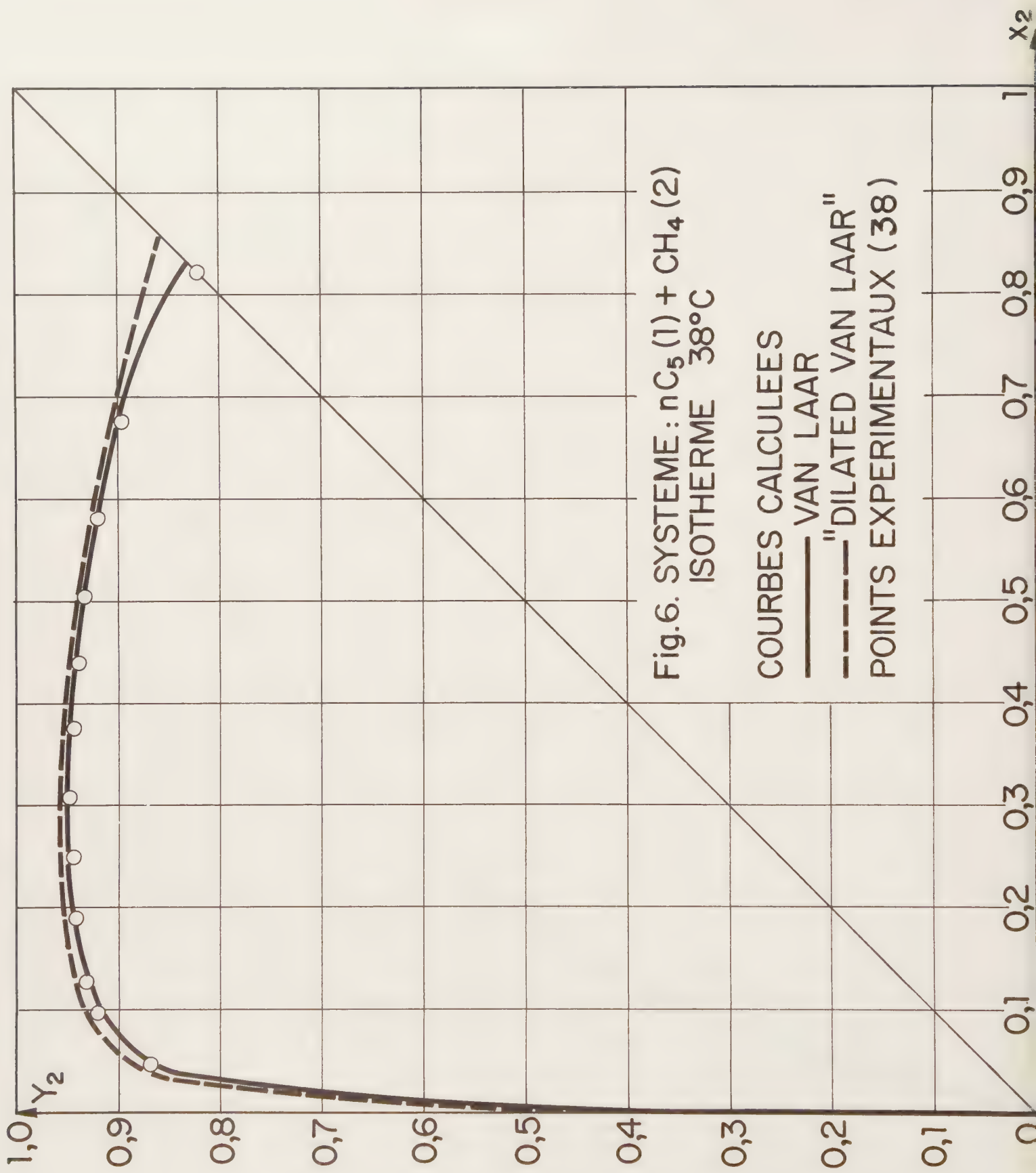
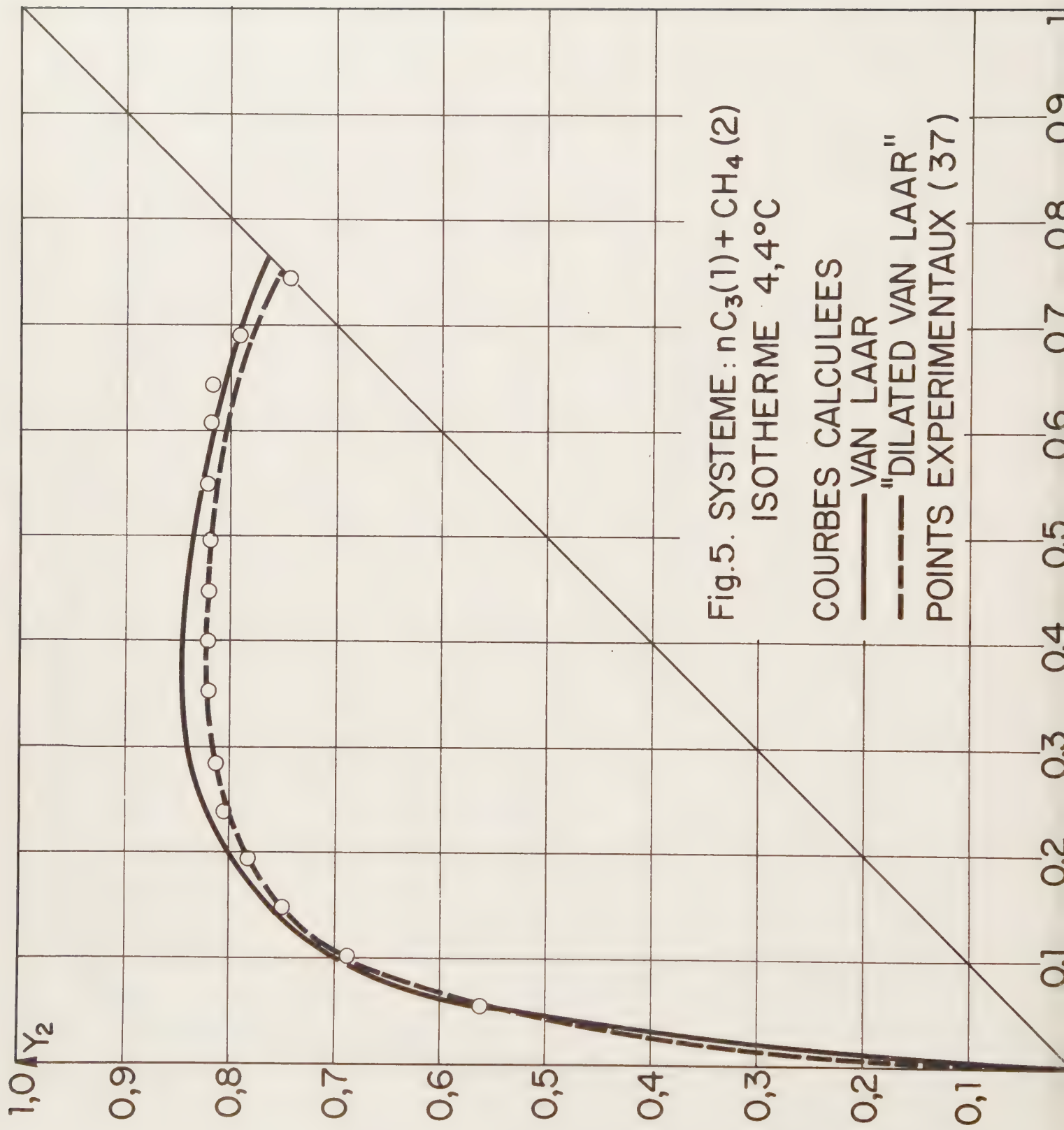


Fig.7 . SYSTEME: $nC_5(1) + nC_3(2)$
ISOTHERME $104^\circ C$

COURBES CALCULEES
—— VAN LAAR
---- "DILATED VAN LAAR"
POINTS EXPERIMENTAUX (39)





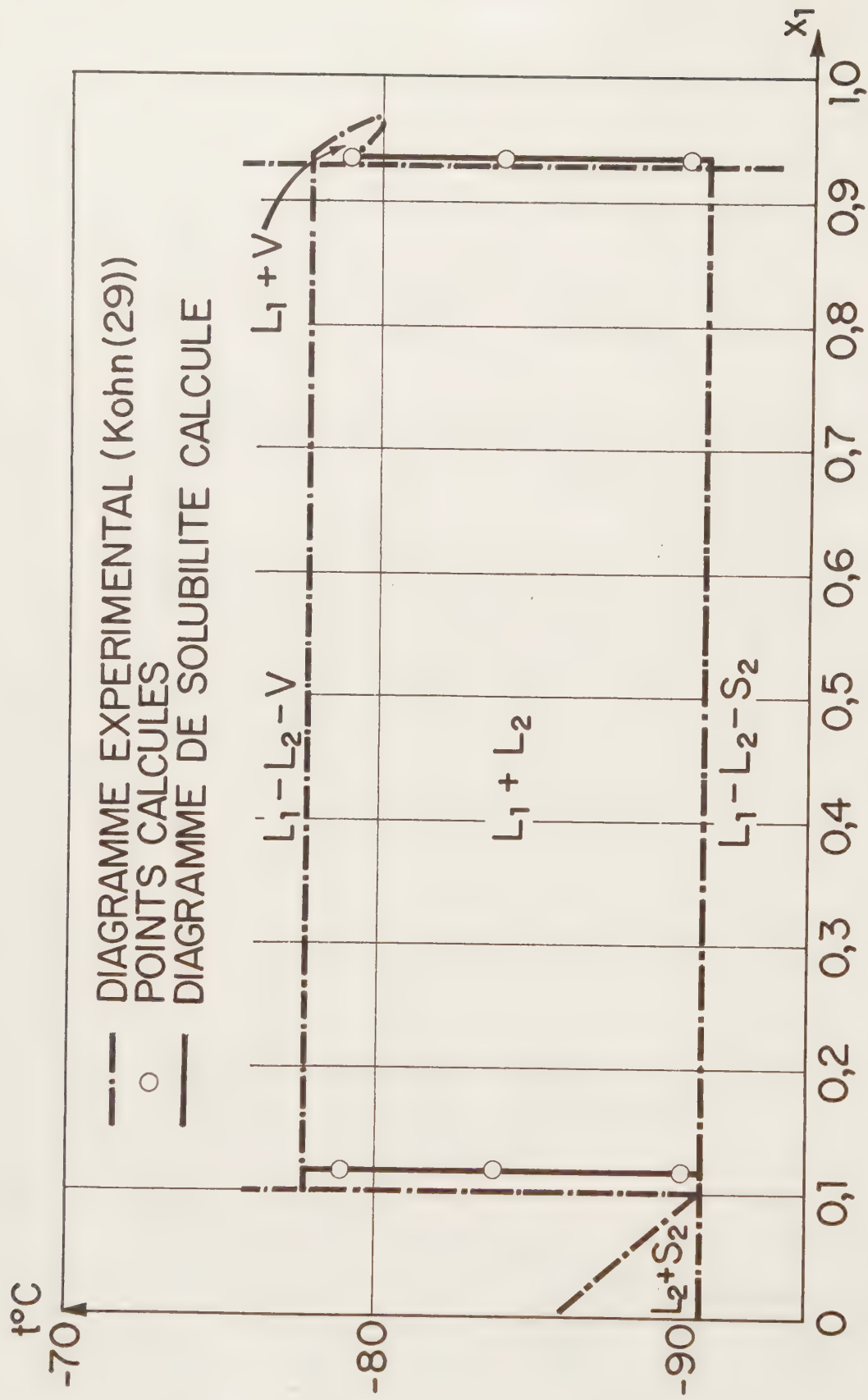


Fig.4. SYSTEME: CH_4 "1" + H_2S "2" - ISOBARE $P = 47,6 \text{ atm}$.

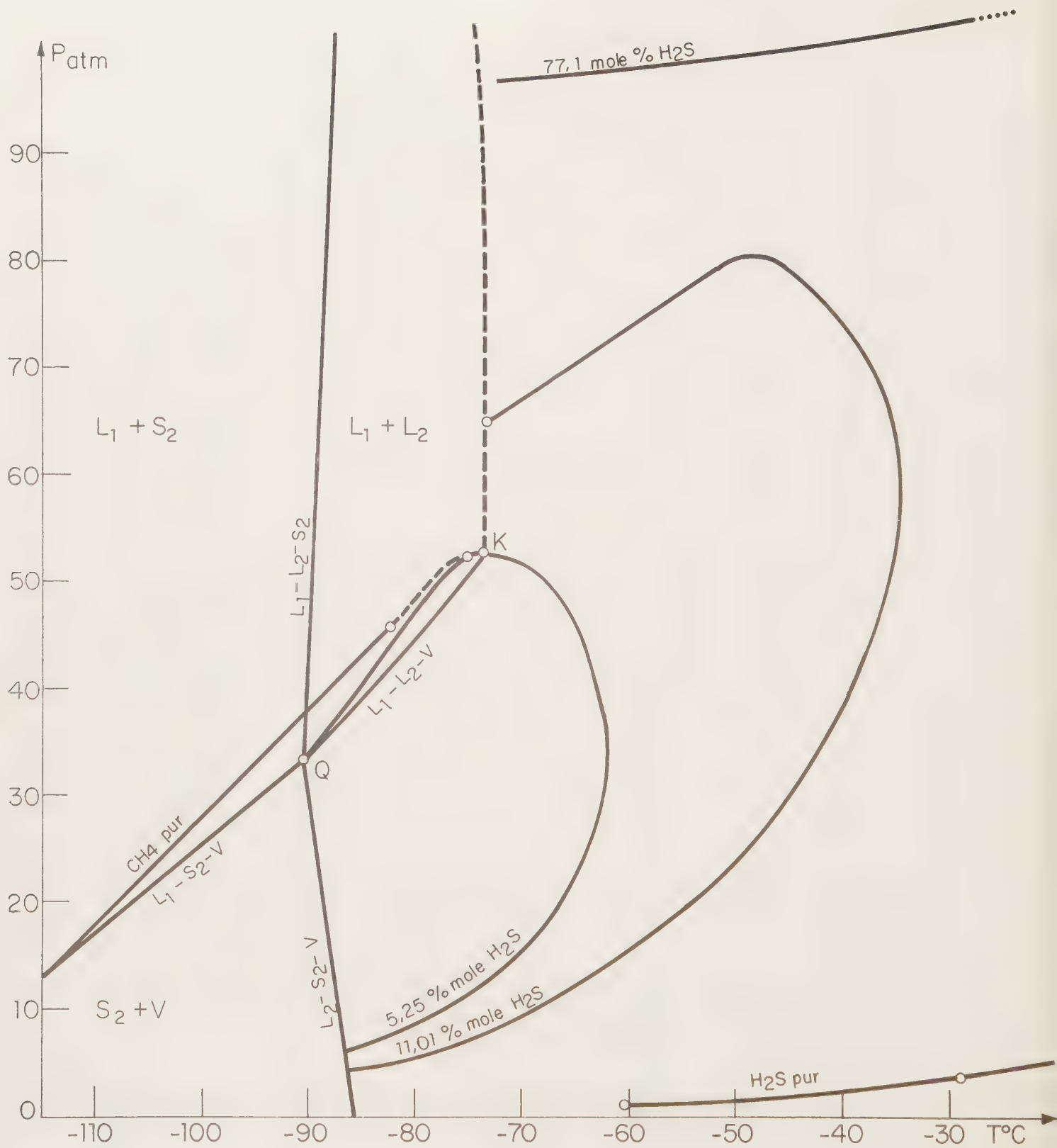
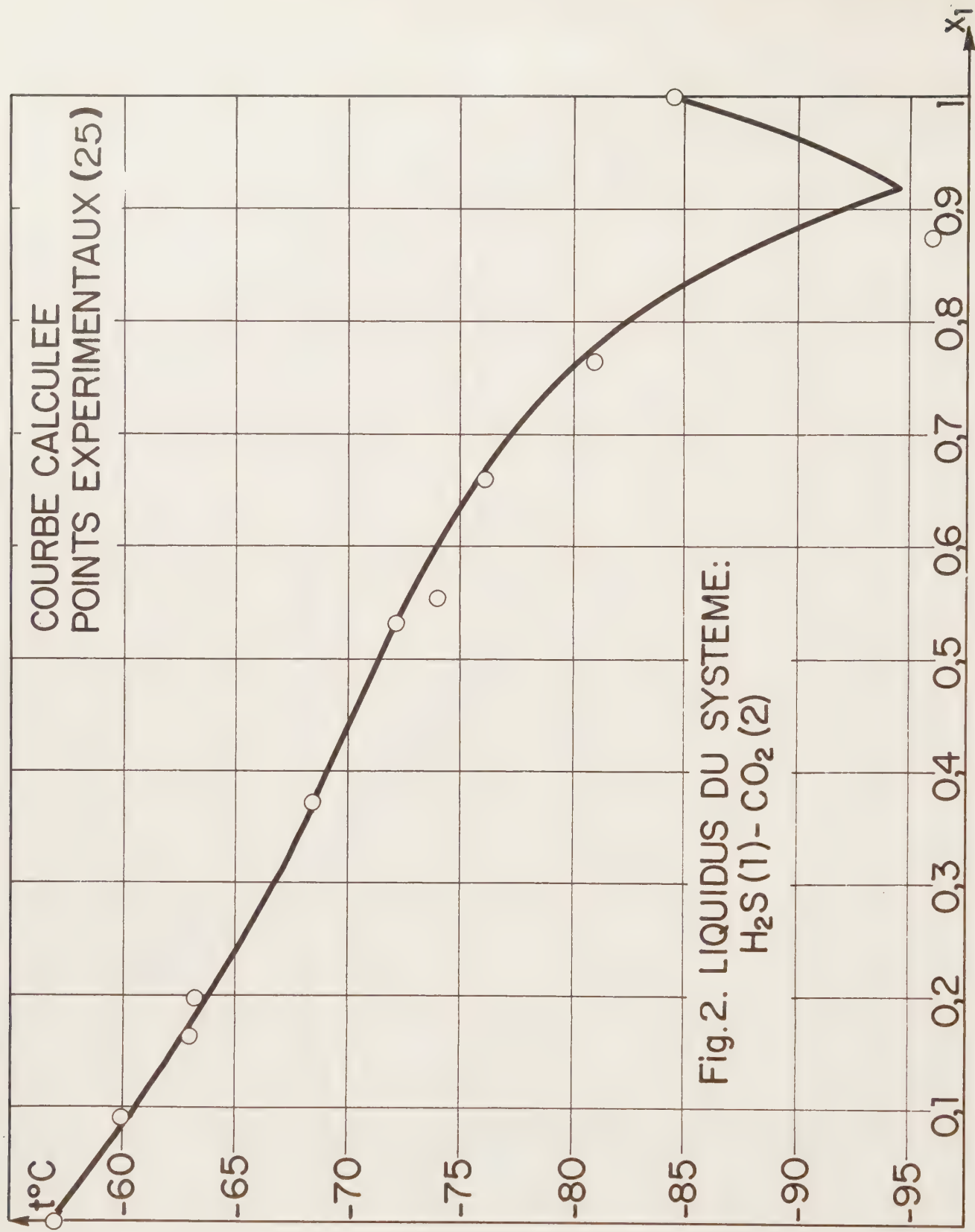


Fig.3. DIAGRAMME DES PHASES DU SYSTEME : $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{S}$ (29)



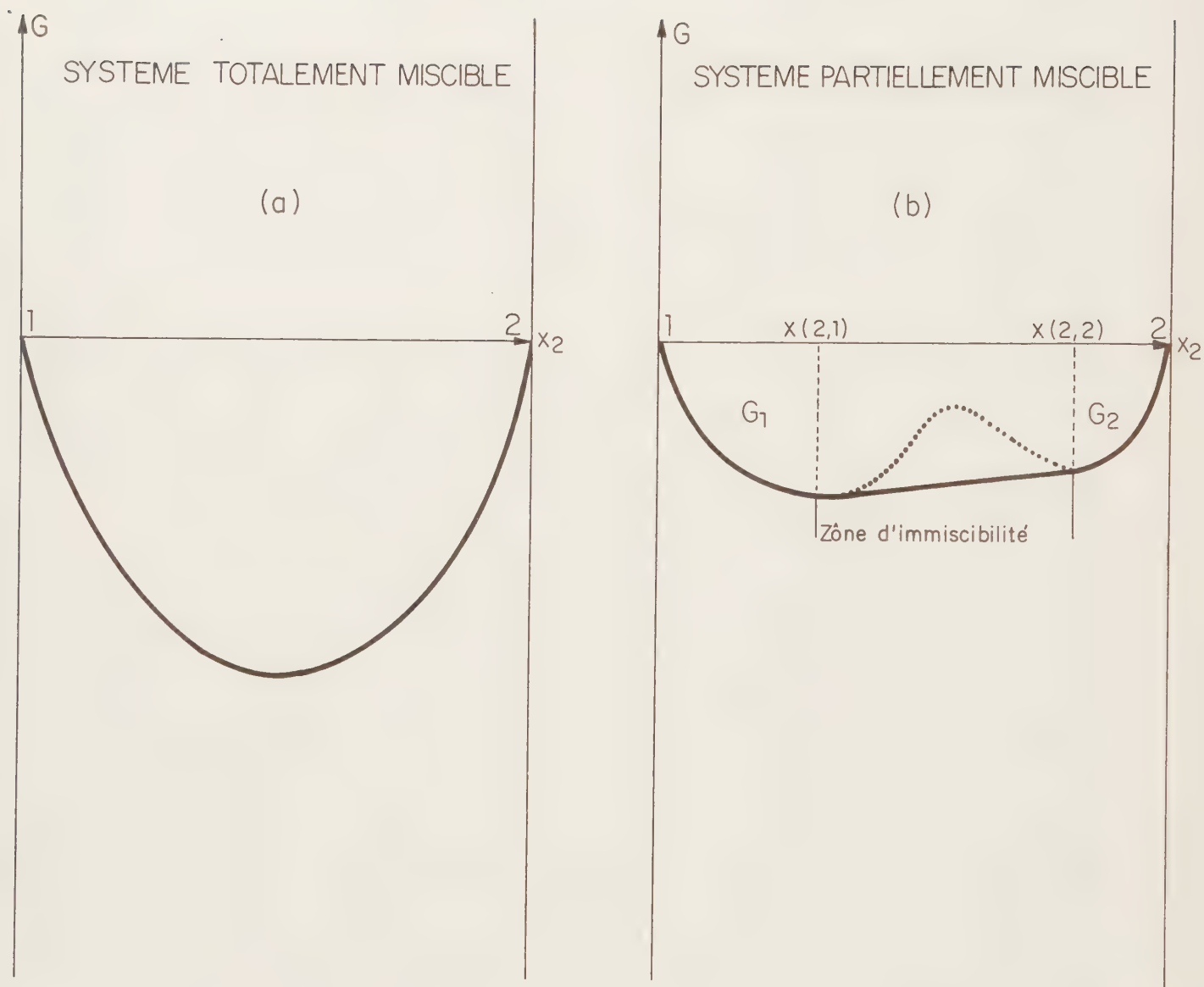


Fig.1. VARIATION A T ET P CONSTANTS DE L'ENERGIE LIBRE G .

B I B L I O G R A P H I E

- 1 - HILDEBRAND et SCOTT
"Regular Solutions" - Prentice Hall Inc. - (1962)
- 2 - ECKERT
Ph. D. Thesis - Université de Berkeley - (1965)
- 3 - GUGGENHEIM
"Mixtures" - Oxford University Press - London - (1952)
- 4 - WOHL
Trans. Amer. Inst. Chem. Eng. - 42 - 215 - (1946)
- 5 - COMINGS
"High Pressure Technology" - Mc Graw Hill - (1956)
- 6 - WILSON
Advances in Cryogenic Eng. - 9 - 168 - (1963)
- 7 - REDLICH et Coll.
I.E.C. Fundamentals - 4 - 369 - (1965)
- 8 - REDLICH et Coll.
C.E.P. Symposium Series - 59 - 95 - (1963)
- 9 - ROBINSON et Coll.
Hydrocarbon Processing - 44 - 141 - (1965)
- 10 - CHUEH
Ph. D. Thesis - Université de Berkeley - (1967)
- 11 - PRAUSNITZ
A.I.Ch.E. - 5 - 3 - (1959)
- 12 - LYCKMAN et Coll.
Chem. Eng. Science - 20 - 703 - (1965)
- 13 - LYCKMAN et Coll.
Chem. Eng. Science - 20 - 685 - (1965)

- 14 - PRAUSNITZ
Chem. Eng. Science - 18 - 613 - (1963)
- 15 - PRIGOGINE et DEFAY
"Thermodynamique Chimique" - Editions Desoer - Liège - (1950)
- 16 - BUCKINGHAM
Quarterly Reviews - London - 13 - 183 - (1959)
- 17 - DECROOCQ
Thèse - Université de Louvain - (1961)
- 18 - MYERS et Coll.
I.E.C. Fundamentals - 4 - 209 - (1965)
- 19 - KAY et Coll.
I.E.C. - 45 - 221 - (1953)
- 20 - ROBINSON et Coll.
Document n° 7952 - Library of Congress - Washington 25 - DC
- 21 - HARMENS
Chem. Eng. Science - 20 - 813 - (1965)
- 22 - HOUGEN - WATSON et RAGATZ
"Chemical Process Principles" - Part II - John Wiley and Sons Inc. -
2ème édition
- 23 - Mc CLELLAN
"Tables of Experimental Dipole Moments" - W.H. Freeman and Co. - (1963)
- 24 - BIERLEIN et Coll.
I.E.C. - 45 - 618 - (1953)
- 25 - SOBOCINSKI
Ph. D. Thesis - Université de Kansas - (1963)
- 26 - PASCAL
"Nouveau Traité de Chimie Minérale" - Masson et Cie - (1960)
(Tome XIII - Premier fascicule)
- 27 - CHRISTOPHOROU et Coll.
The Journal of Chemical Physics - 44 - 3506 - (1966)

- 28 - REAMER et Coll.
I.E.C. - 43 - 976 - (1951)
- 29 - KOHN
Ph. D. Thesis - Université de Kansas - (1956)
- 30 - HILDEBRAND et SCOTT
"Solubility of Non-Electrolytes" - Reinhold Publishing Corporation -
3ème édition
- 31 - EYRING et Coll.
J. Phys. Chem. - 41 - 249 - (1937)
- 32 - KOHN et Coll.
Journal of Chem. and Eng. Data - 4 - 33 - (1959)
- 33 - PETZ
The Journal of Chemical Physics - 43 - 2238 - (1965)
- 34 - REID et SHERWOOD
"The Properties of Gases and Liquids" - Mc Graw Hill - 2ème Edition
- 35 - WEST
C.E.P. - 44 - 287 - (1948)
- 36 - BEHAR et Coll.
Chem. Eng. Science - à paraître
- 37 - REAMER et Coll.
I.E.C. - 42 - 534 - (1950)
- 38 - SAGE et Coll.
I.E.C. - 34 - 1108 - (1942)
- 39 - SAGE et Coll.
I.E.C. - 32 - 992 - (1940)
- 40 - OLDS et Coll.
I.E.C. - 41 - 475 - (1949)

A N N E X E S

```

PROGRAM FUGREF(INPUT,OUTPUT)
C  CE PROGRAMME FAIT APPEL AUX SOUS-PROGRAMMES VIGNES,INV ET CUBEQN
C  CALCUL DE LA FUGACITE DE REFERENCE A LA PRESSION RELAIS
  DIMENSION TITRE(12),T(100),PS(100),TR(100),RT(100),VREF(100),FREF(
1100),PSILN(100),Y(100),X(100,10),ALFA(10),C(100),YE(100),XE(100),Y
2P(100),VS(100)
  COMMON/RORO/MTYPE,A(4),Z(3)
  R=82.06
500 READ 100,TITRE,NP
  READ 101,PREF,PRECIS,M
  PRINT 200,TITRE,NP,PREF
  READ 102,PC,TC,C1RKL,C2RKL,C1RKV,C2RKV,W,VC
  ARKV=C1RKV*R**2*TC**2.5/PC
  BRKV=C2RKV*R*TC/PC
  ARKL=C1RKL*R**2*TC**2.5/PC
  BRKL=C2RKL*R*TC/PC
  DO 1 I=1,NP
  READ 103,T(I),PS(I)
  TR(I)=T(I)/TC
  RT(I)=TC/T(I)
  RRT=R*T(I)
  AL=ARKL/SQRT(T(I))
  A(1)=1.0
  A(2)=-1.0
  P=PS(I)
  PRRT=P*BRKV/RRT
  ARRT=ARKV/(BRKV*R*T(I)**1.5)
  A(3)=PRRT*(ARRT-1.0-PRRT)
  A(4)=-ARRT*(PRRT**2)
  CALL CUBEQN
  IF(MTYPE) 130,140,140
130 ZV=AMAX1(Z(1),Z(2),Z(3))
  GO TO 150
140 ZV=Z(1)
150 VVRKS=ZV*RRT/P
  QVVB=ALOG(VVRKS/(VVRKS-BRKV))
  Q1VB=1.0/(VVRKS-BRKV)
  Q2RTR=2.0/(R*T(I)**1.5*BRKV)
  QVRV=ALOG((VVRKS+BRKV)/VVRKS)
  QARTB=ARKV/(R*T(I)**1.5*BRKV**2)
  QRVB=BRKV/(VVRKS+BRKV)
  PHILN=QVVB+BRKV*Q1VB-ARKV*Q2RTR*QVRV+BRKV*QARTB*(QVRV-QRVB)-ALOG(Z
1V)
  PHI=EXP(PHILN)
C  CALCUL DU VOLUME LIQUIDE SATURE SUIVANT PITZER
  TR1=TR(I)
  TR2=TR(I)**2
  TR3=TR(I)**3
  RT1=RT(I)
  ALTR=ALOG(1.0-TR(I))
  VR0=0.11917+0.009513*TR1+0.21091*TR2-0.06922*TR3+0.07480*RT1-0.084
1476*ALTR
  VR1=0.98465-1.60378*TR1+1.82484*TR2-0.61432*TR3-0.34546*RT1+0.0870
127*ALTR
  VR2=-0.55314-0.15793*TR1-1.01601*TR2+0.34095*TR3+0.46795*RT1-0.239
1938*ALTR
  VR=VR0+VR1*W+VR2*W**2
  VS(I)=VR*VC
C  CALCUL DE *VREF=VL(PREF)*
  P=PREF
  VLIQ=BRKL+RRT/(10.0*P)

```

```

10 F=P-RRT/(VLIQ-BRKL)+AL/(VLIQ*(VLIQ+BRKL))
   DFDV=RRT/(((VLIQ-BRKL)**2)-AL*(2.0*VLIQ+BRKL)/(VLIQ**2*(VLIQ+BRKL)*
1*2)
   VLIQ=VLIQ-F/DFDV
   IF(ABS(F/DFDV).LE.PRECIS) GO TO 20
   GO TO 10
C 20 VREF(I)=VLIQ
   CALCUL DE L INTEGRALE DE POYNTING
   PRKSL=RRT/(VS(I)-BRKL)-AL/(VS(I)*(VS(I)+BRKL))
   ABRT=ARKL/(BRKL*R*T(I)**1.5)
   APREF=ALOG(VREF(I)/(VREF(I)+BRKL))
   APS=ALOG(VS(I)/(VS(I)+BRKL))
   BPREF=ALOG(VREF(I)-BRKL)
   BPS=ALOG(VS(I)-BRKL)
   AIRE=(PREF*VREF(I)-PRKSL*VS(I))/RRT-(BPREF-BPS)+ABRT*(APREF-APS)
   POY=EXP(AIRE)
   FREF(I)=PHI*POY*PS(I)
   PSI=FREF(I)/PC
   PSILN(I)=ALOG(PSI)
   XE(I)=RT(I)
   YE(I)=PSILN(I)
1 PRINT 201,I,TR(I),I,FREF(I),I,RT(I),I,PSILN(I)
C APPROXIMATION POLYNOMIALE DE DEGRE ** APPLIQUEE A *L* POINTS
   L=NP
   PRINT 202,M
   DO 2 I=1,M
   DO 2 J=1,L
2 X(J,I)=XE(J)**(M+1-I)
   ITEST1=1
   CALL VIGNES(YE,X,L,M,ALFA,YP,1,ITEST1)
   READ 104,JOJO
   IF(JOJO) 50,50,500
50 PRINT 203
   CALL EXIT
100 FORMAT(12A6,I3)
101 FORMAT(F7.1,10X,F8.6,10X,I1)
102 FORMAT(8F8.4)
103 FORMAT(2F12.5)
104 FORMAT(I2)
200 FORMAT(1H1,/,/,56X,20(1H*),/,56X,12A6,3HNP=,I3,/,56X,20(1H*),/,/,60X
1,5HPREF=,F7.1,/,/,60X,12(1H*),/,/,/)
201 FORMAT(9X,3HTR(,I3,2H)=,F5.3,9X,5HREF(,I3,2H)=,F15.8,4X,5(1H*),3H
1RT(,I3,2H)=,E15.8,9X,6HPSILN(,I3,2H)=,F15.8,/)
202 FORMAT(1H0,50X,34HAPPROXIMATION POLYNOMIALE D ORDRE ,I2,/,50X,36(1
1H=),/,/)
203 FORMAT(1H1)
   END

```

```

PROGRAM VANLAR(INPUT,OUTPUT)
C  CE PROGRAMME FAIT APPEL AUX SOUS-PROGRAMMES POYNT,PHIMIX ET CUREON
C  CALCUL DES CONSTANTES DE VANLAR A PRESSION INFINIE
  DIMENSION TITRE(12),TR(10),RT(10),PSILN(10),FR(10),A(10),B(10),C(1
10),X1(30),X2(30),Y1(30),Y2(30),GAMMA1(30),GAMMA2(30),GAMLN1(30),GA
2MLN2(30),GLCAL1(30),GLCAL2(30),DELGL1(30),DELGL2(30),QPAX(30),QPBX
3(30),WTFR1(30),WTFR2(30),P(30),GACAL1(30),GACAL2(30),DELGA1(30),DE
4LGA2(30)
  COMMON/LULU/X(10),VC(10),W(10),C1RKL(10),C2RKL(10),DTR(10,10),DVR(
110,10),POY(10),VOLFR(10),VCX,TRTRU,TRV,VEXCES(10)
  COMMON/TOTO/NCOMP,TC(10),PC(10),CORRL(10,10)
  COMMON/LILI/Y(10),C1RKV(10),C2RKV(10),PHI(10)
  COMMON/LIONEL/R,T,PI,PREF,PRECIS
  NCOMP=2
  R=82.06
300 READ 100,TITRE,NDATA,T
100 FORMAT(12A6,I2,F6.2)
  READ 101,CORRL(1,2),DTR(1,2),DVR(1,2)
101 FORMAT(3F7.4)
  DO 400 I=1,NCOMP
400 READ 102,PC(I),VC(I),TC(I),W(I),C1RKL(I),C2RKL(I),C1RKV(I),C2RKV(I
1)
102 FORMAT(8F8.4)
  READ 103,PREF,PRECIS
103 FORMAT(F7.1,10X,F8.6)
  DO 2 I=1,NCOMP
  CORRL(I,I)=0.0
  DTR(I,I)=0.0
  2 DVR(I,I)=0.0
  CORRL(2,1)=CORRL(1,2)
  DTR(2,1)=DTR(1,2)
  DVR(2,1)=DVR(1,2)
  DO 3 I=1,NCOMP
  READ 104,A(I),R(I),C(I)
104 FORMAT(3F15.8)
  RT(I)=TC(I)/T
  PSILN(I)=A(I)*RT(I)**2+B(I)*RT(I)+C(I)
  3 FR(I)=PC(I)*EXP(PSILN(I))
  FREF1=FR(1)
  FREF2=FR(2)
  PRINT 200,TITRE,CORRL(1,2),DTR(1,2),DVR(1,2),PREF,NDATA,T,FREF1,FR
1FF2
200 FORMAT(1H1,/,/,40X,30(1H*),/,40X,12A6,/,40X,30(1H*),/,21X,11HCORRL(
11,2)=,F7.4,2X,9HDTR(1,2)=,F7.4,2X,9HDVR(1,2)=,F7.4,2X,5HPREF=,F7.1
2,/,21X,68(1H*),/,23X,6HNDATA=,I2,2X,2HT=,F6.2,2X,6HFREF1=,F15.8,2
3X,6HFREF2=,E15.8,/,23X,64(1H*),/,8X,2HPI,8X,2HX1,7X,2HX2,7X,2HY1,
47X,2HY2,5X,6HVOLFR1,3X,6HVOLFR2,4X,4HPI1,5X,4HPI2,6X,4HPOY1,7X,4
5HPOY2,5X,7HGAMMA*1,3X,7HGAMMA*2,/)
  DO 5 I=1,NDATA
  READ 105,P(I),X1(I),Y1(I)
105 FORMAT(3F8.4)
  PI=P(I)
  X(1)=X1(I)
  Y(1)=Y1(I)
  X2(I)=1.0-X(1)
  Y2(I)=1.0-Y(1)
  X(2)=X2(I)
  Y(2)=Y2(I)
  CALL POYNT
  IF(TRV.LT.0.91) GO TO 4
  IF(TRTRU-1.0) 4,4,25

```

```

4 CALL PHIMIX
  GAMMA1(I)=Y(1)*PHI(1)*POY(1)*PI/(X(1)*FREF1)
  GAMMA2(I)=Y(2)*PHI(2)*POY(2)*PI/(X(2)*FREF2)
  GAMLN1(I)=ALOG(GAMMA1(I))
  GAMLN2(I)=ALOG(GAMMA2(I))
  QPAX(I)=VOLFR(2)**2
  QPRX(I)=(VC(2)/VC(1))*VOLFR(1)**2
5 PRINT 201,PI,X1(I),X2(I),Y1(I),Y2(I),VOLFR(1),VOLFR(2),PHI(1),PHI(
  12),POY(1),POY(2),GAMMA1(I),GAMMA2(I)
201 FORMAT(5X,F8.4,8(3X,F6.4),2(3X,F8.4),2(3X,F7.4),/)
  NPOINT=NDATA
  XROP=0.0
6 QQXX=0.0
  QQXZ=0.0
  DO 22 I=1,NPOINT
    IF(XROP) 7,7,8
  7 WTER1(I)=1.0
    WTER2(I)=1.0
    GO TO 21
  8 IF((AVDGL1-AVDGL2).GT.0.03) GO TO 11
  9 IF(ABS(DEFLGL1(I))-4.0*AVDGL2) 10,11,11
10 WTER1(I)=1.0
  GO TO 12
11 WTER1(I)=0.0
12 IF(ABS(DEFLGL2(I))-4.0*AVDGL2) 13,14,14
13 WTER2(I)=1.0
  GO TO 21
14 WTER2(I)=0.0
21 QQXX=QQXX+WTER1(I)*QPAX(I)**2+WTER2(I)*QPRX(I)**2
22 QQXZ=QQXZ+WTER1(I)*QPAX(I)*GAMLN1(I)+WTER2(I)*QPRX(I)*GAMLN2(I)
  AVL=QQXZ/QQXX
  RVL=AVL*VC(2)/VC(1)
  PRINT 202,AVL,BVL
202 FORMAT(5X,4H AVL=,F10.4,/,5X,4H BVL=,F10.4,/)
  PRINT 203
203 FORMAT(7X,2HX1,5X,7HGAMLN*1,3X,7HGLCAL*1,3X,7HDELGL*1,3X,7HGACAL*1
  1,3X,7HDELGA*1,3X,7HGAMLN*2,3X,7HGLCAL*2,3X,7HDELGL*2,3X,7HGACAL*2,
  23X,7HDELGA*2,3X,5HWTER1,3X,5HWTER2,/)
  DO 23 I=1,NPOINT
    GLCAL1(I)=AVL*QPAX(I)
    GLCAL2(I)=AVL*QPRX(I)
    GACAL1(I)=EXP(GLCAL1(I))
    GACAL2(I)=EXP(GLCAL2(I))
    DELGL1(I)=GAMLN1(I)-GLCAL1(I)
    DELGL2(I)=GAMLN2(I)-GLCAL2(I)
    DELGA1(I)=GAMMA1(I)-GACAL1(I)
    DELGA2(I)=GAMMA2(I)-GACAL2(I)
23 PRINT 204,X1(I),GAMLN1(I),GLCAL1(I),DELGL1(I),GACAL1(I),DELGA1(I),
  1GAMLN2(I),GLCAL2(I),DELGL2(I),GACAL2(I),DELGA2(I),WTER1(I),WTER2(I)
  2)
204 FORMAT(5X,F6.4,10(3X,F7.4),2(3X,F5.3),/)
  SUM1=0.0
  SUM2=0.0
  SUMGA1=0.0
  SUMGA2=0.0
  XOP1=0.0
  XOP2=0.0
  DO 24 I=1,NPOINT
    XOP1=XOP1+WTER1(I)*1.0
    XOP2=XOP2+WTER2(I)*1.0
    SUMGA1=SUMGA1+ABS(DELGA1(I))*WTER1(I)

```

```

SUMGA2=SUMGA2+ABS(DELGA2(I))*WTFR2(I)
SUM1=SUM1+ABS(DELGL1(I))*WTFR1(I)
24 SUM2=SUM2+ABS(DELGL2(I))*WTFR2(I)
   IF(XOP1.EQ.0.0) GO TO 30
   AVDGA1=SUMGA1/XOP1
   AVDGL1=SUM1/XOP1
   GO TO 40
30 AVDGA1=0.0
   AVDGL1=0.0
40 AVDGA2=SUMGA2/XOP2
   AVDGL2=SUM2/XOP2
   PRINT 205,AVDGA1,AVDGL1,XOP1,AVDGA2,AVDGL2,XOP2
205 FORMAT(5X,7HAVDGA1=,F10.5,5X,7HAVDGL1=,F10.5,5X,5HXOP1=,F5.1,/,/,5X
1,7HAVDGA2=,F10.5,5X,7HAVDGL2=,F10.5,5X,5HXOP2=,F5.1,/)
   XROP=XROP+1.0
   IF(XROP-1.0) 6,6,26
25 NCRIT=I
   NPOINT=NCRIT-1
   XROP=0.0
   GO TO 6
26 IF(NPOINT.EQ.NDATA) GO TO 29
   IF(NCRIT.EQ.NDATA) GO TO 29
   NSUP=NCRIT+1
   DO 27 I=NSUP,NDATA
27 READ 105,P(I),X1(I),X2(I)
29 READ 106,INDICE
106 FORMAT(I2)
   IF(INDICE) 500,500,300
500 PRINT 206
206 FORMAT(1H1)
   CALL EXIT
   END

```

```

PROGRAM EQUILI(INPUT,OUTPUT)
C   CE PROGRAMME FAIT APPEL AUX SOUS-PROGRAMMES POYNT,PHIMIX ET CUBEQN
C   CALCUL DE LA PRESSION DE BULLE ET DE LA COMPOSITION DE LA PHASE
C   VAPEUR
  DIMENSION TITRE(12),TR(10),RT(10),PSILN(10),FR(10),A(10),B(10),C(1
10),GAMMA(10),VANLAR(10),F(10)
  COMMON/LULU/X(10),VC(10),W(10),C1RKL(10),C2RKL(10),DTR(10,10),DVR(
110,10),POY(10),VOLFR(10),VCX,TRTRU,TRV,VEXCES(10)
  COMMON/TOTO/NCOMP,TC(10),PC(10),CORRL(10,10)
  COMMON/LILI/Y(10),C1RKV(10),C2RKV(10),PHI(10)
  COMMON/LIONEL/R,T,PI,PREF,PRECIS
  NCOMP=2
  R=82.06
300 READ 100,TITRE,NDATA,T
100 FORMAT(12A6,I2,F6.2)
  READ 101,CORRL(1,2),DTR(1,2),DVR(1,2),AVL,BVL
101 FORMAT(5F7.4)
  DO 400 I=1,NCOMP
400 READ 102,PC(I),VC(I),TC(I),W(I),C1RKL(I),C2RKL(I),C1RKV(I),C2RKV(I
1)
102 FORMAT(8F8.4)
  READ 103,PREF,PRECIS
103 FORMAT(F7.1,10X,F8.6)
  DO 2 I=1,NCOMP
  CORRL(I,I)=0.0
  DTR(I,I)=0.0
  2  DVR(I,I)=0.0
  CORRL(2,1)=CORRL(1,2)
  DTR(2,1)=DTR(1,2)
  DVR(2,1)=DVR(1,2)
  DO 3 I=1,NCOMP
  READ 104,A(I),B(I),C(I)
104 FORMAT(3F15.8)
  RT(I)=TC(I)/T
  PSILN(I)=A(I)*RT(I)**2+B(I)*RT(I)+C(I)
  3  FR(I)=PC(I)*EXP(PSILN(I))
  PRINT 200,TITRE,CORRL(1,2),DTR(1,2),DVR(1,2),PREF,NDATA,T,FR(1),FR
1(2),AVL,BVL
500 READ 105,X(1)
105 FORMAT(8X,F8.4)
  IF(X(1)) 1000,300,1
1000 CALL EXIT
  1  X(2)=1.0-X(1)
  CALL POYNT
  IF(TRV.LT.0.91) GO TO 4
  IF(TRTRU-1.0) 4,4,13
  4  VANLAR(1)=AVL*VOLFR(2)**2
  VANLAR(2)=BVL*VOLFR(1)**2
  DO 5 I=1,NCOMP
  GAMMA(I)=EXP(VANLAR(I))
  5  F(I)=X(I)*GAMMA(I)*FR(I)/POY(I)
  PI=1.0
  DO 6 I=1,NCOMP
  6  PHI(I)=1.0
  NLAP=0
  7  SUMP=0.0
  SUMY=0.0
  DO 8 I=1,NCOMP
  Y(I)=F(I)/(PI*PHI(I))
  SUMY=SUMY+Y(I)
  8  SUMP=SUMP+F(I)/PHI(I)

```

```

DY=ABS(SUMY-1.0)
NLAP=NLAP+1
IF(NLAP.LT.9) GO TO 9
IF(DY.GT.DYOLD) GO TO 12
9 DYOLD=DY
POLD=PI
PI=SUMP
IF(ABS((POLD-PI)/PI)-1.0E-08) 12,12,10
10 DO 11 I=1,NCOMP
11 Y(I)=Y(I)/SUMY
CALL PHIMIX
GO TO 7
12 PRINT 201,PI,SUMY,X(1),X(2),Y(1),Y(2),F(1),F(2),GAMMA(1),GAMMA(2),
1POY(1),POY(2),PHI(1),PHI(2)
GO TO 500
13 PRINT 202,X(1),X(2),TRTRU
GO TO 500
200 FORMAT(1H1,/,/,40X,30(1H*),/,40X,12A6,/,40X,30(1H*),/,21X,11HCORRL(
11,2)=,F7.4,2X,9HDTR(1,2)=,F7.4,2X,9HDVR(1,2)=,F7.4,2X,5HPREF=,F7.1
2,/,21X,68(1H*),/,/,23X,6HNDATA=,I2,2X,2HT=,F6.2,2X,6HFR(1)=,F15.8,2
3X,6HFR(2)=,E15.8,/,23X,64(1H*),/,/,37X,4HAVL=,F7.4,14X,4HBVL=,F7.4,
4/,37X,36(1H*),/,/,7X,2HPI,6X,4HSUMY,4X,4HX(1),4X,4HX(2),4X,4HY(1),
54X,4HY(2),5X,4HF(1),6X,4HF(2),4X,8HGAMMA(1),2X,8HGAMMA(2),3X,6HPOY
6(1),4X,6HPOY(2),3X,6HPI(1),2X,6HPI(2),/)
201 FORMAT(4X,F8.4,5(2X,F6.4),6(2X,F8.4),2(2X,F6.4),/)
202 FORMAT(4X,31H*SYSTEME HYPERCRITIQUE* X(1)=,F6.4,8H X(2)=,F6.4,
19H TRTRU=,F6.4,///)
END

```

```

SURROUTINE POYNT
C  CALCUL DES TERMES DE POYNTING
  DIMENSION AFR(10),BRKL(10),ARKL(10,10),WIJ(10,10),VP(10),PVOL(10),
1 POYM(10),POYPM(10)
  COMMON/LULU/X(10),VC(10),W(10),C1RKL(10),C2RKL(10),DTR(10,10),DVR(
110,10),POY(10),VOLFR(10),VCX,TRTRU,TRV,VEXCES(10)
  COMMON/TOTO/NCOMP,TC(10),PC(10),CORRL(10,10)
  COMMON/LIONFE/R,T,PI,PREF,PRECIS
  COMMON/SISSI/VCIJ(10,10),ZCIJ(10,10),RRT
C  CALCUL DES COEF. DE L'EQUATION DE REDLICH DU MELANGE LIQ.
  DO 3 I=1,NCOMP
    ARKL(I,I)=C1RKL(I)*(R**2)*(TC(I)**2.5)/PC(I)
    BRKL(I)=C2RKL(I)*R*TC(I)/PC(I)
    IF(I.EQ.NCOMP) GO TO 4
    I1=I+1
    DO 3 J=I1,NCOMP
      WIJ(I,J)=(W(I)+W(J))*0.5
      ZCIJ(I,J)=0.291-0.08*WIJ(I,J)
      VCIJ(I,J)=(VC(I)+VC(J))*0.5
      ARKL(I,J)=0.5*(C1RKL(I)+C1RKL(J))*R*((TC(I)*TC(J))*((1.0-CORRL(I,
1 J))**2))**0.75)*VCIJ(I,J)/ZCIJ(I,J)
      ARKL(J,I)=ARKL(I,J)
2 CONTINUE
4 CONTINUE
  AMRKL=0.0
  BMRKL=0.0
  DO 5 I=1,NCOMP
    BMRKL=BMRKL+X(I)*BRKL(I)
  DO 5 J=1,NCOMP
5  AMRKL=AMRKL+X(I)*X(J)*ARKL(I,J)
  B1MRT=1.0/(BMRKL*R*T**1.5)
C  CALCUL DU VOLUME LIQUIDE SATURE DU MELANGE SUIVANT PITZER
  VCX=0.0
  DO 6 I=1,NCOMP
6  VCX=VCX+X(I)*VC(I)
  DO 7 I=1,NCOMP
7  VOLFR(I)=X(I)*VC(I)/VCX
  TCV=0.0
  DO 8 I=1,NCOMP
  DO 8 J=1,NCOMP
8  TCV=TCV+VOLFR(I)*VOLFR(J)*((TC(I)*TC(J))**0.5)*(1.0-CORRL(I,J))
  WMIX=0.0
  DO 9 I=1,NCOMP
9  WMIX=WMIX+VOLFR(I)*W(I)
  TRV=T/TCV
  IF(TRV-0.91) 10,11,11
10 TRMIX=TRV
  VCMIX=VCX
  GO TO 25
11 VC23X=0.0
  DO 12 I=1,NCOMP
12 VC23X=VC23X+X(I)*(VC(I)**(2.0/3.0))
  DO 13 I=1,NCOMP
13 AFR(I)=X(I)*(VC(I)**(2.0/3.0))/VC23X
  VCAFR=0.0
  TCAFR=0.0
  DO 14 I=1,NCOMP
  VCAFR=VCAFR+AFR(I)*VC(I)
14 TCAFR=TCAFR+AFR(I)*TC(I)
  DVCAFR=0.0
  DTCAFR=0.0

```

```

DO 15 I=1,NCOMP
DO 15 J=1,NCOMP
DVCAFR=DVCAFR+AFR(I)*AFR(J)*DVR(I,J)*(VC(I)+VC(J))*0.5
DTCAFR=DTCAFR+AFR(I)*AFR(J)*DTR(I,J)*(TC(I)+TC(J))*0.5
15 CONTINUE
VCTRU=VCAFR+DVCAFR
TCTRU=TCAFR+DTCAFR
TRTRU=T/TCTRU
IF (TRTRU-1.0) 18,16,17
16 VRMIX=1.0
TRMIX=1.0
VCMIX=VCTRU
GO TO 28
17 GO TO 34
18 CONTINUE
TRM0=1.0
TRM1=0.9
FTRM0=(TRV-1.0)-(TRV/TRTRU-1.0)
FTRM1=(TRV/0.9-1.0)-(TRV/TRTRU-1.0)/EXP(6.019)
19 TRM2=(TRM0*FTRM1-TRM1*FTRM0)/(FTRM1-FTRM0)
IF (ABS(TRM2-TRM1).LT.0.0001) GO TO 22
FTRM2=(TRV/TRM2-1.0)-(TRV/TRTRU-1.0)/EXP((1.0-TRM2)*(2901.01-5738.
1921*TRM2+2849.854*TRM2**2+1.741266/(1.01-TRM2)))
SIGN=FTRM2*FTRM0
IF (SIGN) 21,22,20
20 TRM0=TRM1
FTRM0=FTRM1
21 TRM1=TRM2
FTRM1=FTRM2
GO TO 19
22 CONTINUE
TRMIX=TRM2
VCMIX=VCX+(VCTRU-VCX)/EXP((1.0-TRMIX)*(2901.01-5738.921*TRMIX+2849
1.854*TRMIX**2+1.741266/(1.01-TRMIX)))
23 IF (TRMIX-0.995) 25,24,24
24 VR990=0.72599-WMIX*0.15995+(WMIX**2)*0.20463
VR995=0.79152-WMIX*0.21745+(WMIX**2)*0.35984
COFCVR=20000.0*(1.0+VR990-2.0*VR995)
COFBVR=200.0*(1.0-VR995)-1.995*COFCVR
COFAVR=1.0-COFBVR-COFCVR
VRMIX=(COFAVR+COFBVR*TRMIX+COFCVR*TRMIX**2)*(0.978+4159.0*(TRMIX-0
1.9977)**2)
GO TO 28
25 QLNITR=ALOG(1.0-TRMIX)
VROF=0.11917+0.009513*TRMIX+0.21091*TRMIX**2-0.06922*TRMIX**3+0.07
1480/TRMIX-0.084476*QLNITR
VR1F=0.98465-1.60378*TRMIX+1.82484*TRMIX**2-0.61432*TRMIX**3-0.345
146/TRMIX+0.087037*QLNITR
VR2F=-0.55314-0.15793*TRMIX-1.01601*TRMIX**2+0.34095*TRMIX**3+0.46
1795/TRMIX-0.239938*QLNITR
IF (TRMIX-0.9925) 27,27,26
26 VRMIX=(VROF+WMIX*VR1F+(WMIX**2)*VR2F)*(1.0+(TRMIX-0.9925)*2.4)
GO TO 28
27 VRMIX=VROF+WMIX*VR1F+(WMIX**2)*VR2F
28 VL=VRMIX*VCMIX
C CALCUL DES VOLUMES LIQ.(CORPS PURS) A PREF.
P=PRFF
RRT=R*T
RPT=RRT/(10.0*P)
SQ=SQRT(T)
DO 30 I=1,NCOMP

```

```

      AL=ARKL(I,I)/SQ
      VPUR=BRKL(I)+RPT
29  F=P-RRT/(VPUR-BRKL(I))+AL/(VPUR*(VPUR+BRKL(I)))
      DFDV=RRT/((VPUR-BRKL(I))*2)-AL*(2.0*VPUR+BRKL(I))/(VPUR**2*(VPUR+
1  BRKL(I))*2)
      VPUR=VPUR-F/DFDV
      IF(ABS(F/DFDV).LE.PRECIS) GO TO 30
      GO TO 29
30  VP(I)=VPUR
C    CALCUL DU VOLUME LIQ. DU MELANGE A PREF.
      AML=AMRKL/SQ
      VMEL=BMRKL+RPT
31  FM=P-RRT/(VMEL-BMRKL)+AML/(VMEL*(VMEL+BMRKL))
      DFMDV=RRT/((VMEL-BMRKL)**2)-AML*(2.0*VMEL+BMRKL)/(VMEL**2*(VMEL+BM
1  RKL)**2)
      VMEL=VMEL-FM/DFMDV
      IF(ABS(FM/DFMDV).LE.PRECIS) GO TO 32
      GO TO 31
32  VMREF=VMEL
C    CALCUL DES VOLUMES D EXCES A PREF. ET DES TERMES DE POYNTING
      TPREF=1.0/(VMREF-BMRKL)
      TPI=1.0/(VL-BMRKL)
      ALPREF=ALOG(VMREF-BMRKL)
      ALPI=ALOG(VL-BMRKL)
      UPREF=1.0/(VMREF+BMRKL)
      UPI=1.0/(VL+BMRKL)
      RLPREF=ALOG(VMREF/(VMREF+BMRKL))
      BLPI=ALOG(VL/(VL+BMRKL))
      TDIF=TPREF-TPI
      ALDIF=ALPREF-ALPI
      UDIF=UPREF-UPI
      RLDIF=RLPREF-BLPI
      QD=SQ*VMREF/UPREF
      QH=AML*(2.0*VMREF+BMRKL)/((VMREF/UPREF)**2)
      QK=RRT*TPREF**2
      DO 34 I=1,NCOMP
      QE1=0.0
      DO 33 J=1,NCOMP
33  QE1=QE1+X(J)*ARKL(I,J)
      ARK=AMRKL*BRKL(I)
      QE=2.0*QE1-ARK*UPREF
      QG=RRT*TPREF*(1.0+BRKL(I)*TPREF)
      ABKB=ARK/BMRKL
      ABKMRT=ARK*B1MRT
      QERMRT=B1MRT*(2.0*QE1-ABKB)
      AIREM=BRKL(I)*TDIF-ALDIF-ABKMRT*UDIF+QERMRT*RLDIF
      CLPREF=ALOG(VP(I)-BRKL(I))
      DLPREF=ALOG(VP(I)/(VP(I)+BRKL(I)))
      FLPRFF=PREF*VP(I)/RRT
      AKBKRT=ARKL(I,I)/(BRKL(I)*R**1.5)
      AIREPM=QERMRT*(BLPREF+ALOG(2.0))+CLPREF+BRKL(I)*TPREF-AKBKRT*(DLP
1  REF+ALOG(2.0))-ABKMRT*UPREF-ALPREF-FLPRFF+1.0
      PVOL(I)=((QE/QD)-QG)/(QH-QK)
      VEXCES(I)=PVOL(I)-VP(I)
      POYM(I)=EXP(AIREM)
      POYPM(I)=EXP(AIREPM)
34  POY(I)=POYM(I)/POYPM(I)
      RETURN
      FND

```

```

      SUBROUTINE VIGNES(Y,X,L,M,ALFA,YP,ICOD,ITEST1)
      DIMENSION Y(100),X(100,10),XPX(10,10),ALFA(10),U(10),YP(100)
C   ICOD = 0 SANS TERME CONSTANT
C   ICOD = 1 AVFC
      N = M
      IF (ICOD.EQ.0) GOTO 1000
      N = N+1
      DO 700 I = 1,L
700   X(I,N) = 1
1000  CONTINUE
      UK = 0.
      UZ = 0.
      DO 500 I = 1,N
      ALFA(I) = 0.
      U(I) = 0.
      DO 500 J = 1,N
500   XPX(I,J) = 0.
      DO 600 I = 1,L
600   YP(I) = 0.
      DO 100 I=1,N
      DO 100 K=1,N
      DO 100 J=1,L
100   XPX(I,K) = XPX(I,K) + X(J,K)*X(J,I)
      CALL INV(XPX,N)
      DO 101 J=1,L
      DO 101 I=1,N
101   U(I) = U(I) + X(J,I)*Y(J)
      DO 102 I=1,N
      DO 102 J=1,N
102   ALFA(I) = ALFA(I) + XPX(I,J)* U(J)
      NN=N-1
      DO 21 I=1,NN
      NI=N-I
21   WRITE(6,210)NI,ALFA(I)
      WRITE(6,201) ALFA(N)
      DO 25 I=1,L
25   YBAR = YBAR + Y(I)
      DO 110 I=1,L
      DO 116 J=1,N
116  YP(I) = YP(I) + X(I,J)*ALFA(J)
      UV= Y(I)- YP(I)
      UK = UV**2 +UK
      UZ = UZ + (Y(I) - YBAR)**2
110  CONTINUE
      ZOR=FLOAT(L-N)
      S2 = UK/ZOR
      R2 = 1.-S2/UZ
      S = SQRT(S2)
      R = SQRT(R2)
      WRITE(6,121) S,R,UK
121  FORMAT( //,15X,22HECART TYPE RESIDUEL = ,F15.8///15X,40HCOEFFICIE
      INT DE CORRELATION MULTIPLE = ,F15.8,///
      215X,20HECART QUADRATIQUE = ,E15.8,///)
200  FORMAT(1H ,/,15X, 5HCOEF(,I2,4H) = ,E15.8)
210  FORMAT(1H ,/,15X, 3HX (,I2,4H) = ,F15.8)
201  FORMAT(1H ,/,15X,17HTERME CONSTANT = ,E15.8,/)
      RETURN
      END

```

```

SUBROUTINE INV(A,MAX)
DIMENSION A(10,10),KRLOC(10)
DO 4 I=1,MAX
4   KRLOC(I)=I
DO 50 K=1,MAX
C   RECHERCHE DU PIVOT MAXIMUM
    K1=K+1
    IF(K1.GT.MAX)GO TO 15
    A0= ABS(A(K,K))
    KPIV=K
    DO 5 I=K1,MAX
    IF( ABS(A(I,K)).LF.A0)GO TO 5
    A0= ABS(A(I,K))
    KPIV=I
5   CONTINUE
    IF(KPIV.EQ.K)GO TO 15
    KR=KRLOC(K)
    KRLOC(K)=KRLOC(KPIV)
    KRLOC(KPIV)=KR
C   PERMUTATION DES LIGNES
    DO 10 J=1,MAX
    A0=A(K,J)
    A(K,J)=A(KPIV,J)
10   A(KPIV,J)=A0
15   A0=A(K,K)
    IF( ABS(A(K,K)).LT.1.E-30)GO TO 60
    DO 20 J=1,MAX
20   A(K,J)=A(K,J)/A0
    DO 30 I=1,MAX
    IF(I.EQ.K)GO TO 30
    DO 33 J=1,MAX
    IF(J.EQ.K)GO TO 33
    A(I,J)=A(I,J)-(A(I,K)*A(K,J))
33   CONTINUE
30   CONTINUE
    DO 35 I=1,MAX
35   A(I,K)=-A(I,K)/A0
    A(K,K)=1./A0
50   CONTINUE
    J=1
55   DO 65 JJ=J,MAX
    IF(KRLOC(JJ).EQ.J)GO TO 70
65   CONTINUE
70   KRLOC(JJ)=KRLOC(J)
    IF(JJ.EQ.J)GO TO 80
    DO 75 I=1,MAX
    A0=A(I,JJ)
    A(I,JJ)=A(I,J)
75   A(I,J)=A0
80   J=J+1
    IF(J.LE.MAX)GO TO 55
    RETURN
60   WRITE(6,1100)
1100 FORMAT(11H PIVOT NUL)
    RETURN
END

```

```

SUBROUTINE PHIMIX
C CE SOUS-PROGRAMME EST DONNE PAR CHUEH(11)
C CALCUL DES COEF. DE FUGACITE EN PHASE VAPEUR
COMMON/TOTO/NCOMP,TC(10),PC(10),CORRL(10,10)
COMMON/LILI/Y(10),C1RKV(10),C2RKV(10),PHI(10)
COMMON/LIONEL/R,T,PI,PREF,PRECIS
COMMON/SSI/VCIJ(10,10),ZCIJ(10,10),RRT
DIMENSION PHILN(10),AIRKV(10),ARKV(10,10),BRKV(10)
DO 100 I=1,NCOMP
  ARKV(I,I)=C1RKV(I)*(R**2)*(TC(I)**2.5)/PC(I)
  BRKV(I)=C2RKV(I)*R*TC(I)/PC(I)
  IF(I.EQ.NCOMP) GO TO 110
  I1=I+1
  DO 100 J=I1,NCOMP
    ARKV(I,J)=0.5*(C1RKV(I)+C1RKV(J))*R*((TC(I)*TC(J))*((1.0-CORRL(I,
1 J)**2)**0.75)*VCIJ(I,J)/ZCIJ(I,J)
    ARKV(J,I)=ARKV(I,J)
100 CONTINUE
110 CONTINUE
  AMRKV=0.0
  BMRKV=0.0
  DO 120 I=1,NCOMP
    AIRKV(I)=0.0
    BMRKV=BMRKV+Y(I)*BRKV(I)
    DO 120 J=1,NCOMP
      AIRKV(I)=AIRKV(I)+Y(J)*ARKV(I,J)
120 AMRKV=AMRKV+Y(I)*Y(J)*ARKV(I,J)
  A(1)=1.0
  A(2)=-1.0
  P=PI
  PBRT=P*BMRKV/RRT
  ABRT=AMRKV/(P*ARKV*R*(T**1.5))
  A(3)=PBRT*(ABRT-1.0-PBRT)
  A(4)=-ABRT*(PBRT**2)
  CALL CURFON
  IF(MTYPE) 130,140,140
130 ZV=AMAX1(Z(1),Z(2),Z(3))
  GO TO 150
140 ZV=Z(1)
150 VV=ZV*RRT/P
  QVVB=ALOG(VV/(VV-BMRKV))
  Q1VB=1.0/(VV-BMRKV)
  Q2RTB=2.0/(R*(T**1.5)*BMRKV)
  QVBV=ALOG((VV+BMRKV)/VV)
  QARTB=AMRKV/(R*(T**1.5)*(BMRKV**2))
  QBVB=BMRKV/(VV+BMRKV)
  DO 160 I=1,NCOMP
    PHILN(I)=QVVB+BRKV(I)*Q1VB-AIRKV(I)*Q2RTB*QVBV+BRKV(I)*QARTB*(QVBV
1 -QBVB)-ALOG(ZV)
160 PHI(I)=EXP(PHILN(I))
  RETURN
END

```

```

SUBROUTINE CUBEQN
C   CE SOUS-PROGRAMME EST DONNE PAR CHUEH(11)
C   CALCUL DES RACINES DE L'EQUATION DE REDLICH CONDUISANT AU COEF. DE
C   COMPRESSIBILITE DE LA PHASE VAPEUR ZV
COMMON/RORO/MTYPE,A(4),Z(3)
DIMENSION B(3)
R(1)=A(2)/A(1)
R1OV3=B(1)/3.0
R(2)=A(3)/A(1)
R(3)=A(4)/A(1)
ALF=R(2)-R(1)*R1OV3
RET=2.0*(R1OV3**3)-R(2)*R1OV3+R(3)
RETOV2=RET/2.0
ALFOV3=ALF/3.0
CUAOV3=ALFOV3**3
SQBOV2=RETOV2**2
DEL=SQBOV2+CUAOV3
IF(DEL) 40,20,30
20 MTYPE=0
   GAM=SQRT(-ALFOV3)
   IF(RET) 22,22,21
21 Z(1)=-2.0*GAM-R1OV3
   Z(2)=GAM-R1OV3
   Z(3)=Z(2)
   GO TO 50
22 Z(1)=2.0*GAM-R1OV3
   Z(2)=-GAM-R1OV3
   Z(3)=Z(2)
   GO TO 50
30 MTYPE=1
   EPS=SQRT(DEL)
   TAU=-RETOV2
   RCU=TAU+EPS
   SCU=TAU-EPS
   SIR=1.0
   SIS=1.0
   IF(RCU) 31,32,32
31 SIR=-1.0
32 IF(SCU) 33,34,34
33 SIS=-1.0
34 R=SIR*(SIR*RCU)**0.33333333
   S=SIS*(SIS*SCU)**0.33333333
   Z(1)=R+S-B1OV3
   Z(2)=-(R+S)/2.0-B1OV3
   Z(3)=0.86602540*(R-S)
   GO TO 50
40 MTYPE=-1
   QUOT=SQBOV2/CUAOV3
   ROOT=SQRT(-QUOT)
   IF(RET) 42,41,41
41 PEI=(1.5707963+ATAN(ROOT/SQRT(1.0-ROOT**2)))/3.0
   GO TO 43
42 PEI=ATAN(SQRT(1.0-ROOT**2)/ROOT)/3.0
43 FACT=2.0*SQRT(-ALFOV3)
   Z(1)=FACT*COS(PEI)-B1OV3
   Z(2)=FACT*COS(PEI+2.0943951)-B1OV3
   Z(3)=FACT*COS(PEI+4.1887902)-B1OV3
50 RETURN
END

```

DEUXIEME THESE

L'EXTRACTION DES METAUX
PAR LES ECHANGEURS D'IONS LIQUIDES

Vu, approuvé et Permis d'imprimer :
Nancy, le 23 février 1970
Le Doyen de la Faculté des Sciences
J. AUBRY

